

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ
НАУК

КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Проектирование высокоэнтропийного сплава
системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr.**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения, группы 07001739
Вязьмина Александра Владимировича

Научный руководитель:
к. т. н. Степанов Н. Д.

БЕЛГОРОД 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ.

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА. 1. Обзор литературы.....	5
1.1 Общие сведения о высокоэнтروпийных сплавах.....	5
1.2 Жаропрочные ВЭСы с низкой плотностью системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr	9
1.3. Подходы к прогнозированию фазового состава ВЭСов.....	15
1.4. Параметрический подход к прогнозированию фазового состава ВЭСов.....	16
ГЛАВА. 2. Материалы и методики.....	27
2.1 Исследуемый материал.....	27
2.2 Методика оценки пороговых значений эмпирических параметров.....	27
2.3 Подготовка образцов для микроструктурных исследований.....	28
2.4 Сканирующая электронная микроскопия.....	29
2.5 Испытания на растяжение.....	29
ГЛАВА. 3. Практическая часть.....	30
3.1 Оценка пороговых значений эмпирических параметров.....	30
3.2 Отбор композиций сплавов системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr на основе пороговых значений эмпирических параметров.....	35
3.3. Диаграммы состава и кривые неравновесного затвердевания сплавов Al ₅ Cr ₅ Nb ₃₈ Ti ₃₂ V ₅ Zr ₁₅ и Al ₈ Cr ₁₁ Nb ₃₂ Ti ₂₀ V ₂₀ Zr ₉	38
3.4. Рентгеноструктурный анализ.....	39
3.5. Эволюция микроструктуры сплавов Al ₅ Cr ₅ Nb ₃₈ Ti ₃₂ V ₅ Zr ₁₅ и Al ₈ Cr ₁₁ Nb ₃₂ Ti ₂₀ V ₂₀ Zr ₉	41
3.5.1. Микроструктура сплавов в литом состоянии.....	41
3.5.2. Микроструктура сплавов после отжига при 1200°C.....	43
3.5.3. Микроструктура сплава Al ₅ Cr ₅ Nb ₃₈ Ti ₃₂ V ₅ Zr ₁₅ после деформации 80% и отжига 700°C.....	45

3.5.4. Микроструктура сплава $Al_5Cr_5Nb_{38}Ti_{32}V_5Zr_{15}$ после деформации 80% и отжига 800°C.....	46
3.5.5. Микроструктура сплава $Al_5Cr_5Nb_{38}Ti_{32}V_5Zr_{15}$ после деформации 80% и отжига 1000°C.....	46
3.6. Испытания на растяжение сплава $Al_5Cr_5Nb_{38}Ti_{32}V_5Zr_{15}$	47
3.7. Анализ экономической целесообразности проведения работ.....	48
ВЫВОДЫ.....	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	50

Введение.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) являются объектом активных исследований на протяжении последних пятнадцати лет. За это время основная идея - концепция энтропийной стабилизации неупорядоченных твердых растворов в многокомпонентных системах с эквиатомным или близким к нему соотношением концентраций компонентов, подверглась серьезной критике и переосмыслению. В частности, было показано, что основной термодинамический фактор данной концепции – конфигурационная энтропия смешения, – не является доминирующим и должен рассматриваться наравне с энтальпией, а так же другими вкладами в общую энтропию смешения.

Пересмотр основной концепции ВЭСов породил интерес к изучению композиций сплавов неэквиатомного состава с целью поиска новых систем с уникальными свойствами. Однако расширение диапазона составов затрудняет экспериментальные исследования, и появляется необходимость в высокопроизводительных методах предварительной оценки и поиске предпочтительных композиций.

Глава. 1 Обзор литературы.

1.1 Общие сведения о высокоэнтروпийных сплавах.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) представляют собой класс металлических соединений с 4-5 и более основными элементами с концентрациями каждого элемента 5-35 ат% [2].

Изначальная концепция высокоэнтропийных сплавов была сформулирована Jien-Wei Yeh в работе [1]. Yeh сформулировал принцип энтропийной стабилизации твердого раствора в многокомпонентных системах. Данный принцип заключается в том, что с позиции термодинамики фазовые переходы описываются изменением свободной энергии Гиббса ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Если фаза неупорядоченного твердого раствора имеет наименьшее значение энергии Гиббса, то предпочтительно образование твердого раствора. В свою очередь энергия Гиббса определяется двумя факторами:

- 1.Энтальпийный ΔH фактор отвечает за стремление системы перейти в состояние с более низкой энергией.
- 2.Энтропийный ΔS фактор отвечает за стремление системы к беспорядочному расположению атомов.

Вклад энтальпийного фактора, называемого энтальпией смешения, в энергию Гиббса твердого раствора представляет собой сумму энтальпий связи между парами атомов.

Вклад энтропийного фактора, называемого энтропией смешения, в энергию Гиббса твердого раствора выражается суммой из четырех составляющих: конфигурационная энтропия, $\Delta S_{\text{конф}}$, связанная с беспорядочным расположением атомов в кристаллической решетке твердого раствора; колебательная энтропия $\Delta S_{\text{в}}$, связанная с тепловым колебанием

атомов; магнитная энтропия ΔS_M , связанная с направлениями магнитных моментов атомов; электронная энтропия ΔS_ε , связанная с расположением электронов в кристалле находящихся в зоне проводимости [2]:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_B + \Delta S_M + \Delta S_\varepsilon \quad (1.2)$$

Уен полагал что, поскольку высокоэнтропийные сплавы в своем составе имеют большое число компонентов, то основной вклад в минимизацию свободной энергии Гиббса и, следовательно, в стабильность твердого раствора вносит конфигурационная энтропия. Конфигурационная энтропия $\Delta S_{\text{конф}}$ связана с расположением атомов в кристаллической решётке, и согласно гипотезе Больцмана равна:

$$\Delta S_{\text{конф}} = k * \ln w = k * \ln \frac{N_i!}{\prod_1^n N_i!} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1.3)$$

Наибольшее значение конфигурационная энтропия принимает при эквиатомном соотношении компонентов, тогда формула для энтропии смешения принимает вид:

$$\Delta S_{\text{конф}} = -R \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1.4)$$

Таким образом, рассматривая переход из жидкой фазы в твердую в высокоэнтропийных сплавах преимущественно должен формироваться неупорядоченный твердый раствор. Поскольку, с ростом числа компонентов в системе, растет вклад конфигурационной энтропии смешения и, следовательно, уменьшается свободная энергия Гиббса твердого раствора.

Последующие исследования энтропийной стабилизации твердого раствора в многокомпонентных системах показали, что конфигурационная энтропия смешения не является основным фактором контролирующим

образование неупорядоченных твердых растворов в многокомпонентных сплавах.

В работе [3] Cantor и др. изучали 20-ти компонентный сплав, содержащий 5 ат.% Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb и Mg. Конфигурационная энтропия смешения данного сплава согласно формуле (1.4) составляет $3R$, и несмотря на высокое значение конфигурационной энтропии смешения, преобладающей фазой в данном сплаве является неупорядоченный твердый раствор с ГЦК кристаллической решеткой, содержащий в основном компоненты Fe, Ni, Cr, Co и Mn. Исходя из этого, был разработан сплав FeCrMnNiCo, который образует только фазу неупорядоченного твердого раствора.

Авторы работы [4] исследовали влияние добавок титана в высокоэнтропийный сплав CoCrCuFeNiTi_x . При содержаниях титана $x=0.5$ формировался твердый раствор замещения с ГЦК решеткой, как и в исходном сплаве CoCrCuFeNi , а при концентрации титана $x=0.8$ в структуре наблюдалось появлению фазы Лавеса Fe_2Ti , несмотря на то, что с увеличением концентрации титана сплав стремился к эквиатомному составу, при котором значение конфигурационной энтропии максимально.

В работе [5] авторы проводили исследование влияние добавок Y на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuNiTiY_x , было отмечено, что при добавлении иттрия в исходный однофазный сплав AlCoCrCuNiTi с ОЦК решеткой появляются фазы Cu_2Y и AlNi_2Ti .

В работе [6] Gao и др. провели расчёты вкладов колебательной и электронной энтропии методами теории функционала плотности для трех однофазных ВЭСов CoCrFeNi , CoOsReRu , MoNbTaW имеющих ГЦК, ГПУ и ОЦК решетки соответственно. Было показано, что колебательная энтропия смешения вносит положительный вклад в общую энтропию образования твердого раствора с ГЦК решеткой и отрицательные вклады образования твердых растворов ОЦК и ГПУ (рис. 1.1).

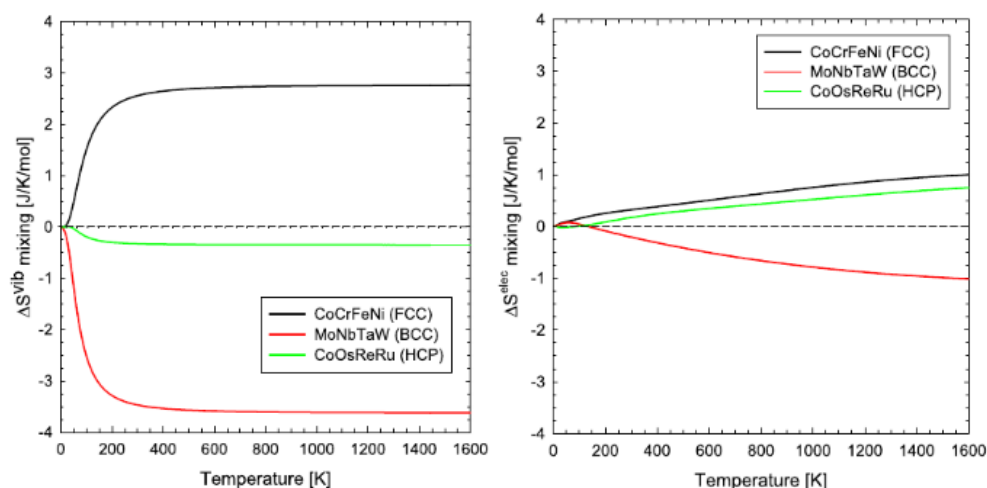


Рис. 1.1. Вклады колебательной и электронной энтропии смешения [6].

Вклад электронной энтропии смешения увеличивается с ростом температуры для твердых растворов с ГЦК и ГПУ решетками и имеет отрицательное значение для сплава с ОЦК решеткой. При температуре $> 400\text{K}$ вклады вибрационной энтропии смешения практически не изменяются, что обусловлено тем, что выше температуры Дебая все моды колебаний активны.

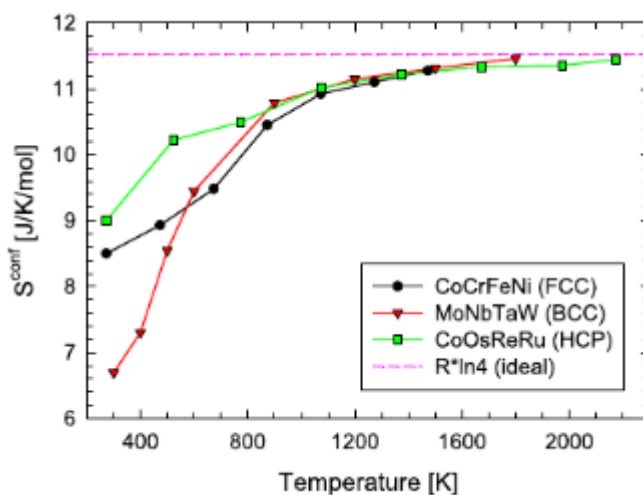


Рис. 1.2. Зависимость конфигурационной энтропии смешения от температуры [6].

Конфигурационная энтропия смешения так же зависит от температуры, поскольку повышение температуры ускоряет процессы самодиффузии. Значение конфигурационной энтропии смешения для всех трех сплавов приближается к идеальному значению $R \cdot \ln 4$ при температурах

близких к температуре плавления, однако с понижением температуры остаётся достаточно высокой вплоть до 1100K (рис. 1.2).

Результаты выше перечисленных работ показывают, что высокая конфигурационная энтропия является недостаточным критерием формирования однофазных твердых растворов в высокоэнтропийных сплавах, поскольку значение определяемое формулой Больцмана (1.4) достигается лишь при температурах близких к температурам плавления. Помимо этого вклады колебательной и электронной энтропии так же вносят вклад в энтропию смешения, и могут быть отрицательными, что уменьшает общую энтропию смешения.

1.2. Жаропрочные ВЭСы с низкой плотностью системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr.

ВЭСы исследуются на протяжении последних пятнадцати лет, за это время внутри класса ВЭСов появились отдельные группы, одной из таких являются жаропрочные высокоэнтропийные сплавы.

Изначальная концепция жаропрочных ВЭСов заключалась в комбинации девяти тугоплавких элементов: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo и W. Данные сплавы показывают впечатляющие прочностные характеристики при температурах 1000–1600 °C, однако высокая плотность $\sim 8-13 \text{ г/см}^3$ данных сплавов ограничивает области их применения. Следуя идеи снижения плотности, родилась концепция жаропрочных ВЭСов с низкой плотностью. Она заключается в использовании тугоплавких элементов с низкой плотностью V ($\rho_V = 6.11 \text{ г/см}^3$), Zr ($\rho_{Zr} = 6.51 \text{ г/см}^3$), Cr ($\rho_{Cr} = 7.14 \text{ г/см}^3$), Nb ($\rho_{Nb} = 8.57 \text{ г/см}^3$) и Ti ($\rho_{Ti} = 4.51 \text{ г/см}^3$), а так же добавлении не тугоплавких легких элементов, таких как Al, для снижения плотности.

Среди первых предложенных жаропрочных ВЭСов с низкой плотностью в системе Cr - Nb - Ti - V - Zr были сплавы NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr и CrNbTiVZr [7]. Данные сплавы имеют низкую плотность 6.52, 6.34, 6.67 и

6.57 г/см³ по сравнению с жаропрочными сплавами содержащими W, Mo, Ta и Hf.

Исследование микроструктуры данных сплавов в работе [7] показало что, сплавы, не содержащие хрома, после гомогенизационного отжига при 1200 °С представляли однофазные неупорядоченные твердые растворы с ОЦК кристаллической решеткой. Сплавы CrNbTiZr и CrNbTiVZr содержащие в своем составе хром помимо основной фазы ОЦК неупорядоченного твердого раствора содержали частицы фазы Лавеса C15 имеющей состав Cr₂Nb.

Термодинамическое моделирование данных сплавов, проведенное так же в этой работе, показывает, что все сплавы имеют однофазную ОЦК-разупорядоченную структуру (A2-1) чуть ниже температур плавления (рис. 3). Температурный диапазон стабильности этой фазы является наибольшим в сплаве NbTiVZr (до 726 °С), за которым следует сплав NbTiV₂Zr (до 843 °С). Cr-содержащие сплавы также показывают наличие фазы Лавеса C15 ниже 1363 и 1234 °С для сплавов CrNbTiZr и CrNbTiVZr соответственно.

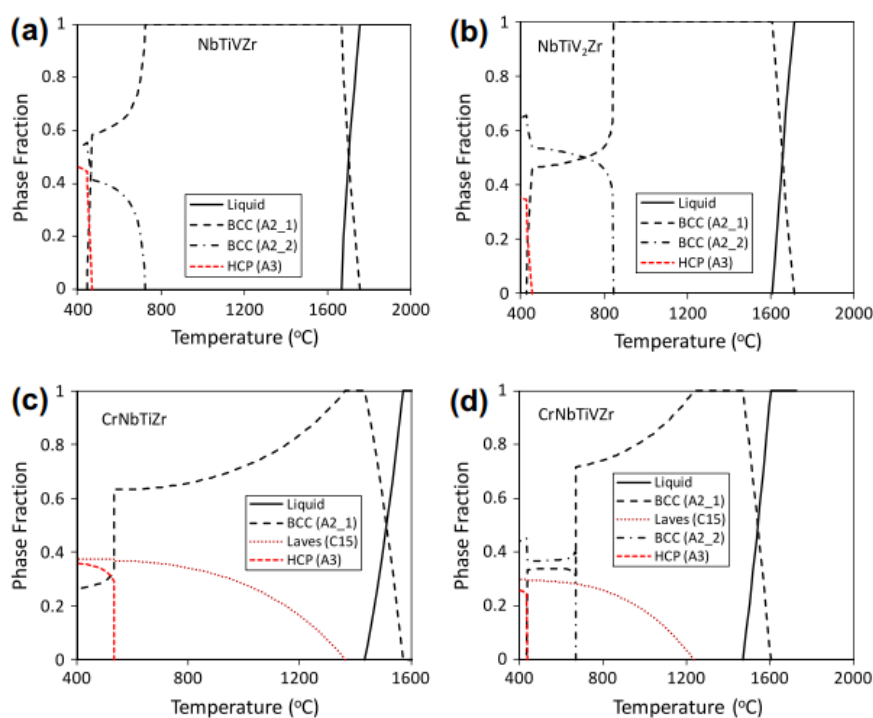


Рис. 1.13. Моделированные равновесные диаграммы состава сплавов: а- NbTiVZr, б- NbTiV₂Zr, в - CrNbTiZr и г- CrNbTiVZr [7].

При более низких температурах фаза ОЦК (А2-1) предположительно частично трансформируется во вторичную ОЦК (А2-2) и гексагональную фазу в этих сплавах. Что возможно объясняется стабильностью ГПУ решетки при низких температурах для Ti и Zr.

Исследование механических свойств данных сплавов в работе [8] показало, что при комнатной температуре сплавы NbTiVZr, NbTiV₂Zr имеют условный предел текучести 1105 и 918 МПа при этом относительное удлинение составляет >50%. Сплавы содержащие в своем составе Cr, а именно CrNbTiZr и CrNbTiVZr имеют условный предел текучести 1260 и 1298 МПа, однако относительное удлинение при этом составляет 6 и 3% соответственно. Механические испытания сплавов NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr и CrNbTiVZr при 1000 °С показали предел текучести 58 МПа, 72 МПа, 115 МПа и 259 МПа соответственно. По данным зависимости условного предела текучести от температуры сплав CrNbTiVZr может конкурировать с дисковым сплавом авиационных двигателей Inconel 718, а так же Haynes 230 (рис. 4).

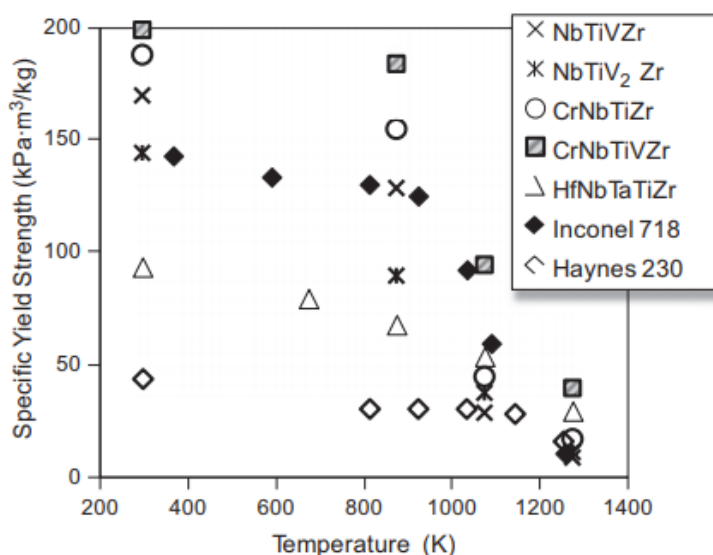


Рис. 4. Зависимость условного предела текучести от температуры для сплавов NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr, CrNbTiVZr, Inconel 718, Haynes 230 [8].

Несмотря на то, что жаропрочные высокоэнтروпийные сплавы обладают превосходными механическими свойствами при высоких температурах, они имеют один существенный недостаток – это низкая стойкость к высокотемпературному окислению, а так же высокая плотность. В связи, с чем было предложено добавлять в состав сплавов Al [9]. Алюминий исторически связан с несколькими полезными свойствами во многих жаропрочных сплавах. Например, в суперсплавах на основе Ni и Ni - Fe, алюминий образует когерентные частицы Ni_3Al , которые улучшают прочность и сопротивление ползучести. Алюминий также образует защитную оксидную пленку, которая улучшает стойкость к окислению и коррозии.

Добавление Al в качестве легирующего элемента в систему Cr - Nb - Ti - V - Zr приведет к снижению плотности сплавов, поскольку плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$ меньше средней плотности компонентов данной системы $6,57 \text{ г/см}^3$. Однако алюминий имеет тенденцию образовывать интерметаллидные соединения с составляющими элементами системы Cr-Nb-Ti-V-Zr. Наиболее энергетически выгодными являются соединения Al и Zr а именно $AlZr_2$ с энтальпией смешения $-52 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Алюминий имеет атомный радиус 143 пм, близкий к атомным радиусам Ti (0,146 пм), Nb (0,143 пм) и V (0,134 пм), что, как ожидается, будет способствовать образованию твердых растворов в ВЭСх [10]. Однако алюминий имеет ГЦК кристаллическую решетку стабильную вплоть до температуры плавления что, скорее всего, скажется на стабильности твердого раствора и образовании интерметаллидных фаз.

Среди изученных и описанных сплавов системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr можно выделить: $AlNbTiV$, $AlCr_xNbTiV$, $AlNbTiVZr_x$.

Сплав $AlNbTiV$ является исторически первым в данной системе. Исследования микроструктуры и механических свойств данного сплава в работах [11, 12], показывают, что после отжига при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ сплав представляет однофазную композицию, состоящую из упорядоченного

твердого раствора В2. Результаты механических испытаний на сжатие в интервале температур 20-1000 °С показывают высокий предел текучести при комнатной температуре 1000 МПа и относительную деформацию 5%. При осадки при 1000 °С предел текучести составил 110 МПа, а относительная деформация >50%. Так же следует отметить, что микроструктура сплава после осадки при 1000 °С представляет В2 матричную фазу с распределенными в ней частицами σ - фазы типа Nb_2Al . Данный сплав имеет предел текучести меньше чем Inconel718 при температурах выше 800 °С. Поэтому, следуя концепции Сенкова [7] сплав $AlNbTiV$ был легирован Cr.

Серия сплавов $AlCr_xNbTiV$, где $x = 0.5, 1, 1.5$ была исследована в работах [12, 13]. Сплав с содержанием хрома 0.5 после отжига при температуре 1200 °С представляет однофазный упорядоченный твердый раствор В2. Механические испытания на осадку данного сплава проводились в интервале температур 20 - 1000 °С предел текучести при комнатной температуре составил 1300 МПа, но при этом относительная деформация составила 0.8%. При повышении температуры испытаний до 1000 °С предел текучести уменьшается до 40 МПа, что меньше чем в сплаве $AlNbTiV$. Увеличение содержания хрома до $x = 1$ и 1.5 повышает предел текучести до значений 1550 МПа и 1700 МПа соответственно при комнатной температуре, но при этом относительная деформация составляет 0.4 и 0%. Повышение температуры испытаний до 1000 °С понижает предел текучести до 65 и 75 МПа, что так же меньше чем предел текучести сплава $AlNbTiV$. Структура сплавов содержащих Cr представляет после испытаний на растяжение при 1000 °С представляет упорядоченный твердый раствор В2 и σ -фазу типа Nb_2Al обогащенную ниобием, алюминием и титаном, а так же ГПУ фазу Лавеса $C14$ обогащенную хромом и ниобием. Несмотря на то, что введение хрома в сплав $AlNbTiV$ приводит к значительному повышению предела текучести сплава при комнатной температуре, при температуре 1000 °С сплавы с содержанием хрома показывают предел текучести меньше чем у сплава $AlNbTiV$.

Введение в сплав AlNbTiV циркония в концентрации 0.5 ат.% повышает пластичность при комнатной температуре [14]. В работе [15] проводилось подробное изучение эффекта влияния циркония на микроструктуру и механические свойства серии сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.5; 1; 1.5$). Изначальная структура сплава AlNbTiV после гомогенизационного отжига при температуре 1200 °С представляет однофазную структуру упорядоченного твердого раствора В2 характеризующийся параметром дальнего порядка (ПДП) равным 0,71. Введение Zr в концентрации $x=0.5$ стремительно снижает ПДП до 0.39, при этом фазовый состав представляет В2 фазу, фазу Zr_5Al_3 и фазу Лавеса C14 типа ZrAlV с объёмными долями 85,5 и 10% соответственно. Результаты механических испытаний показывают, что пластичность сплава при комнатной температуре увеличивается с 6% для AlNbTiV , до >50% для $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$, а так же увеличивается значение предела текучести с 1000, до 1485 МПа. При повышении температуры испытаний до 600 °С пластичность сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$ падает до 7,5%, а предел текучести до 1065 МПа. Дальнейшее повышение содержания циркония в сплаве AlNbTiVZr_x до 1,5 не приводит к значительному изменению параметра порядка, и он составляет 0,37. При этом пластичность сплава при комнатной температуре падает до 0,4% а при температуре 600 °С до 0%, а значение предела текучести практически не изменяет и составляет 1535 и 1195 МПа при комнатной температуре и 600 °С соответственно. Микроструктура сплава $\text{AlNbTiVZr}_{1.5}$ представляет В2 матричную фазу упорядоченного твердого раствора и распределёнными в ней частицами фазы Zr_5Al_3 и фазы Лавеса C14 типа ZrAlV с объёмными долями 50, 5 и 45% соответственно.

1.3. Подходы к прогнозированию фазового состава ВЭСов.

Семейство высокоэнтропийных сплавов насчитывает большое число различных систем сплавов. К тому же отступление от концепции энтропийной стабилизации ВЭСов породило интерес к неэквивалентным композициям сплавов, что в значительной степени осложнило экспериментальные исследования.

На экспериментальное изучение всех систем уйдет очень большое количество времени. Поэтому для ускорения исследования необходимы вычислительные методы с большой пропускной способностью. Среди активно используемых можно отметить.

Расчеты CALPHAD позволяют прогнозировать фазы и температуры превращения, предоставляя информацию о возможных микроструктурах и термической обработке, необходимой для их получения. Метод CALPHAD является полуэмпирическим методом, поскольку основан на экстраполяции экспериментальных данных о равновесии фаз подсистем рассчитываемых систем. Таким образом, для расчета фазового состава высокоэнтропийных сплавов содержащих 5 элементов необходимы экспериментальные данные о фазовых равновесиях двойных, тройных и четверных систем. Несмотря на то, что на сегодняшний день появились коммерческие базы данных для расчетов высокоэнтропийных сплавов, предсказываемый фазовый состав может не соответствовать экспериментальным данным, а так же значительно отличается соотношение фаз.

Расчеты из первых принципов и гибридный метод Монте-Карло были успешно использованы рядом исследователей для расчета фазовой стабильности, параметров решетки, электронной структуры, упругих свойств, диффузионной способности и термодинамических свойств ОЦК, ГЦК, ГПУ фаз. Однако данные методы, основанные на решении уравнений квантовой механики, требуют больших вычислительных мощностей для оценки большого числа композиций составов сплавов.

Использование эмпирических критериев формирования однофазного твердого раствора дает представление о возможности формирования однофазной структуры неупорядоченного твердого раствора либо смеси твердого раствора и интерметаллидных фаз, а так же о типе кристаллической решетки твердого раствора, но не дает ни каких сведений о возможных интерметаллидных фазах. Однако такой подход может быть полезен, когда стоит задача оценить составы сплавов систем любой размерности на склонность к формированию однофазной структуры неупорядоченного твердого раствора.

1.4. Критериальный подход к прогнозированию фазового состава ВЭСов.

Условно, критерии формирования фаз можно разделить на: построенные на основе эмпирических правил Юм-Розери [22, 23, 24, 25]; основанные на термодинамическом описании [26, 27, 28, 29, 30].

Критериями формирования твердых растворов в бинарных системах являются эмпирические правила Юм-Розери, однако в отличие от классических твердых растворов, где возможно выделить элементы являющиеся растворителем и растворёнными элементами, в высокоэнтропийных сплавах компоненты имеют равную вероятность занятия узла кристаллической решетки и, следовательно, могут рассматриваться как растворенные элементы.

Следуя правилам Юм-Розери, для описания разницы атомных радиусов в случае ВЭСов был предложен параметр [22]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2}, \quad (1.5)$$

где r_i – атомный радиус i -того компонента, c_i – концентрация i -того компонента.

Данный параметр основан на идее, что большое несоответствие атомных радиусов составляющих элементов приведет к сильным искажениям кристаллической решетки, что повышает свободную энергию Гиббса твердого раствора и снижает вероятность его образования.

Для описания влияния электроотрицательности в ВЭСах авторами статьи [23] был предложен параметр:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \sum_{i=1}^n c_i \chi_i)^2} \quad (1.6)$$

Авторы статьи [24] оценили влияние электроотрицательности $\Delta\chi$ на формирование фаз в высокоэнтропийных сплавах используя параметры $\Delta\chi$ и δ . Вместо шкалы электроотрицательности Полинга была использована шкала Аллена. Электроотрицательность по Аллену представляет среднюю энергию ионизации валентных электронов свободных атомов, находящихся в основном состоянии. Значения электроотрицательности по Аллену в основном совпадают с электроотрицательностью по Полингу, однако, сильно различаются для переходных металлов [24]. Параметр $\Delta\chi$ вычислялся по формуле:

$$\Delta\chi = \sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{\chi_i}{\chi_a}) \quad (1.7)$$

где χ_i – электроотрицательность i -того компонента по Аллену, χ_a – средняя электроотрицательность.

Было показано, что при $3 < \Delta\chi < 6$ и $1 < \delta < 6\%$ наблюдается формирование только однофазных твердых растворов либо смеси ГЦК и ОЦК фаз. При более высоких значениях $\Delta\chi$ наблюдается область, в которой образуются интерметаллиды. При $\delta \approx 6\%$ и высокой разнице электроотрицательностей наблюдается формированием твердых растворов и интерметаллидных фаз.

Зоны формирования однофазных твердых растворов, смеси твердых растворов, смеси твердых растворов и интерметаллидных фаз фактически наложены друг на друга, следовательно, использование параметра $\Delta\chi$, не приведет к однозначному предсказанию фазового состава ВЭСов.

Для более точного прогнозирования типа кристаллической решетки твердых растворов в ВЭСах был введен параметр концентрация валентных электронов [25]:

$$KBЭ = \sum_{i=1}^n c_i * KBЭ_i, \quad (1.8)$$

Стоит обратить внимание, что в оригинальных правилах Юм-Розери используется не концентрация всех электронов KBЭ в валентной зоне, а концентрация свободных электронов на 1 атом е/а. Однако высокоэнтропийные сплавы преимущественно состоят из переходных металлов, для которых определение концентрации свободных электронов затруднительно. Поэтому авторами работы [19] было предложено изучить влияние концентрации валентных электронов KBЭ на фазовый состав ВЭСов. В работе [25] было показано, что при $KBЭ \geq 8,0$ – формируется однофазная ГЦК структура; при $6,87 \leq KBЭ < 8,0$ – ОЦК и ГЦК фазы сосуществуют вместе; при $KBЭ < 6,87$ – наблюдается однофазная ОЦК структура.

Гао и др. в своей работе [6] так же проанализировали значения KBЭ для ряда высокоэнтропийных сплавов. Пороговые значения параметра KBЭ отличаются от представленных в работе [25], при $KBЭ \geq 7.8$ формируется фаза твердого раствора с ГЦК решеткой, при $KBЭ < 6$ фаза твердого раствора с ОЦК решеткой. ВЭСы состоящие из редкоземельных металлов формирующие твердый раствор с ГПУ решёткой имеют $KBЭ = 3$, а для сплавов с ГЦК решеткой имеющих в своем составе переходные металлы значение KBЭ находится в диапазоне 7,5 – 8,5.

Критерий КВЭ может использоваться для прогнозирования структурного типа твердых растворов, однако поскольку нет пороговых значений критерия КВЭ для многофазных композиций, он не может использоваться для предсказания формирования однофазного твердого раствора.

Критерии, основанные на термодинамическом подходе, построены на гипотезе, что фаза, образующаяся в результате фазового превращения, должна иметь наименьшую свободную энергию Гиббса, следовательно, энтропийный вклад в изменение свободной энергии Гиббса должен быть максимальным, а энтальпийный вклад в идеале стремиться к нулю. Для учета совместного влияния энтропийного и энтальпийного факторов на устойчивость твердого раствора авторами [26] был предложен параметр:

$$\Omega = \frac{\sum_{i=1}^n T_{пл} \Delta S_{смеш}}{|\Delta H_{смеш}|} \quad (1.9)$$

Как уже отмечалось ранее, высокая энтропия смешения стабилизирует твердый раствор за счет снижения свободной энергии Гиббса. Энтальпия смешения так же оказывает влияние на формирование структуры. Отрицательное значение энтальпии смешения снижает свободную энергию Гиббса образования интерметаллидных фаз, а положительное значение приводит к сегрегации элементов в сплаве. Таким образом, чем больше значение параметра Ω , тем вероятнее образование однофазного твердого раствора замещения. В работе [26] авторы проанализировали значение параметров Ω и δ для ряда многокомпонентных сплавов полученных литьем. Было показано, что при значении $\Omega \geq 1.1$ и $\delta \leq 6,67 \%$ формируется твердый раствор либо смесь интерметаллидных фаз и твердого раствора. Аморфные и интерметаллидные фазы образуются при больших значения параметра δ и меньших значениях параметра Ω .

Авторами статьи [27] было отмечено, что конфигурационная энтропия вычисляемая по формуле Больцмана является предельным значением для перемешивания атомов в модели идеального газа, в реальных же композициях атомы элементов имеют различные размеры и могут образовывать твердые растворы замещения с кристаллическими решетками различной степени упаковки. Было предложено адаптировать модель Мансори согласно, которой, полная конфигурационная энтропия смешения $S_{\text{конф}}$ является суммой идеальной конфигурационной энтропии смешения $S_{\text{ид.конф}}$ вычисляемой по формуле Больцмана, и избыточной $S_{\text{изб}}$ [28] зависящей от размеров атомов и атомной упаковки. Идеальная конфигурационная энтропия смешения $S_{\text{ид.конф}}$ вычисляемой по формуле Больцмана (1.4) является предельным значением, следовательно, вклад избыточной конфигурационной энтропии смешения $S_{\text{изб}}$ в полную $S_{\text{конф}}$ должен быть отрицательным, тогда:

$$S_{\text{конф}} = S_{\text{ид.конф}} - S_{\text{изб}} \quad (1.10)$$

Рассматривая уравнение Гиббса сплава

$$G_a = H_a + TS_{\text{конф}} \quad (1.11)$$

можно написать выражение, которому удовлетворяет наименьшее значение G_a

$$|TS_{\text{конф}}| \gg |H_a| \quad (1.12)$$

или тоже самое

$$\frac{S_{\text{конф}} - \frac{|H_a|}{T}}{S_{\text{изб}}} \gg 1. \quad (1.13)$$

Таким образом, авторы получили критерий формирования твердых растворов в высокоэнтروпийных сплавах.

$$\varphi = \frac{S_{\text{конф}} - \frac{|H_a|}{T}}{S_{\text{изб}}} \quad (1.14)$$

где $\frac{|H_a|}{T}$ дополнительная энтропия, полученная из энтальпии смешения.

Нетрудно заметить, что максимизация параметра φ повышает вероятность формирования твердого раствора. Так же в этой работе авторы проанализировали значение параметра φ для некоторых известных высокоэнтропийных сплавов представляющих однофазный твердый раствор и мульти фазные композиции. Было показано, что при значениях параметра $\varphi > 20$ формируется однофазный твердый раствор. Однако Gao и др. в работе [6] показали, что твердые растворы формируются при $\varphi > 7$.

Более сложные эмпирические параметры, основанные на гипотезе, что для формирования однофазного твердого раствора в ВЭСах необходимо, чтобы изменение свободной энергии Гиббса при образовании твердого раствора было больше чем при образовании интерметаллидных фаз при любой заданной температуре. Такой подход к прогнозированию формирования однофазных растворов был предложен Тропаревским и др. в работе [29]. Авторы исходили из гипотезы, что твердый раствор образуется при условии, что изменение энергии Гиббса при образовании твердого раствора больше чем при образовании упорядоченных фаз. Так же были приняты допущения, что основной вклад в изменение энергии Гиббса при образовании твердого раствора вносит конфигурационная энтропия смешения, а при образовании упорядоченных фаз энтальпия образования, учитывалось образование только бинарных интерметаллидов. Таким образом, авторы предположили, что однофазный твердый раствор образуется, если энтальпия образования наиболее энергетически выгодных соединений в бинарных подсистемах находится в определенном диапазоне.

Наименьшей границей диапазона является энтропией смешения твердого раствора $-TS_{\text{смеш}}$, где T – температура отжига, а верхняя граница является значением, при котором не происходит распад твердого раствора из-за не смешиваемости любой пары элементов. Верхний предел был выбран 37 мЭВ. Так же в данной работе были рассчитаны энтальпии образования самых энергетически выгодных бинарных соединений методами теории функционала плотности.

Таким образом, авторы предлагают простой метод подбора композиций ВЭСов образующих однофазный твердый раствор, анализируя таблицу энтальпий образования самых энергетически выгодных бинарных соединений, и если они лежат в диапазоне $-TS_{\text{смеш}} < H < 37\text{мЭВ}$, то данный сплав после отжига при температуре T образует однофазный твердый раствор. Гао и др. в работе [6] на основе подхода Тропаревского ввели параметр:

$$\eta = \frac{TS_{\text{конф}}}{H_{ij}^{\text{ИН}}} \quad (1.15)$$

где $S_{\text{конф}}$ – конфигурационная энтропия смешения, рассчитанная по формуле Больцмана, $H_{ij}^{\text{ИН}}$ – энтальпия образования самого энергетически выгодного бинарного интерметаллида. Анализируя значения параметра η для ряда сплавов в этой же работе было показано, что однофазные твердые растворы образуются в области $\eta > 0,19$, однако область однофазных твердых растворов пересекается с областью мульти фазных сплавов.

В работе [28] авторы пренебрегли вкладом энтропии смешения в энергию Гиббса образования интерметаллидных фаз, однако Сенков и Миракл в работе [30] отмечают, что конфигурационная энтропия смешения интерметаллидных фаз близка к нулю из соображения стехиометрического состава, однако в высокоэнтропийных сплавах число элементов входящих в состав интерметаллидов может быть больше числа подрешеток. Поэтому

энтропия образования интерметаллидных фаз $\Delta S_{ин}$ может изменяться в широком диапазоне, но не может превышать энтропию смешения $\Delta S_{смеш}$. Рассматривая условие образования твердого раствора:

$$\Delta H_{смеш} - T\Delta S_{смеш} < \Delta H_{ин} - T\Delta S_{ин} \quad (1.16)$$

И предполагая линейную зависимость

$$\Delta H_{ин} = k_1 \Delta H_{смеш} \quad (1.17)$$

$$\Delta S_{ин} = k_2 \Delta S_{смеш} \quad (1.18)$$

где $k_1 > 0$ поскольку $\Delta H_{смеш}$ близка к 0, а $0 > k_2 > 1$ поскольку конфигурационная энтропия смешения интерметаллидных фаз $\Delta S_{ин}$ не превышает $\Delta S_{смеш}$ авторы предложили критерий образования твердого раствора:

$$k_1 = \frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}} < 1 - \frac{T(\Delta S_{смеш} - k_2 \Delta S_{смеш})}{\Delta H_{смеш}} \equiv k_1^{cr}(T) \quad (1.19)$$

Таким образом, образование твердых растворов термодинамически более предпочтительно, чем образование интерметаллидных соединений, если

$\frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}} < k_1^{cr}$, для данной температуры отжига. В этой же работе авторы

проанализировали значение параметров $\frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}}$ и k_1^{cr} для 45

высокоэнтропийных сплавов. Гао и др. в работе [6] так же проанализировали

значение параметров $\frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}}$ и k_1^{cr} для ряда высокоэнтропийных сплавов.

Практически все ВЭСы формирующие однофазный твердый раствор лежат

выше линии $\frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}} = k_1^{cr}$, в свою очередь подавляющее большинство

мультифазных ВЭСов находиться ниже линии $\frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}} = k_1^{cr}$. ВЭСы

формирующие аморфную фазу находятся вблизи линии $\frac{\Delta H_{\text{ин}}}{\Delta H_{\text{смеш}}} = k_1^{cr}$.

Критерий $\frac{\Delta H_{\text{ин}}}{\Delta H_{\text{смеш}}} < k_1^{cr}$ достаточно точно разграничивает область однофазных сплавов от много фазных, однако часть однофазных композиций имеет значение $k_1^{cr} < \frac{\Delta H_{\text{ин}}}{\Delta H_{\text{смеш}}}$.

Постановка цели и задач исследования.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) являются объектом активных исследований на протяжении последних пятнадцати лет. За это время основная идея - концепция энтропийной стабилизации неупорядоченных твердых растворов в многокомпонентных системах с эквиатомным или близким к нему соотношением концентраций компонентов, подверглась серьезной критике и переосмыслению. В частности в работе [6] было показано, что основной термодинамический фактор данной концепции – конфигурационная энтропия смешения, – не является доминирующим и должен рассматриваться наравне с энтальпией, а так же другими вкладами в общую энтропию смешения.

Пересмотр основной концепции ВЭСов породил интерес к изучению композиций сплавов неэквиатомного состава с целью поиска новых систем с уникальными свойствами. Однако расширение диапазона составов затрудняет экспериментальные исследования, и появляется необходимость в высокопроизводительных методах предварительной оценки и поиске предпочтительных композиций. Среди активно использующихся можно отметить:

Расчеты CALPHAD позволяют прогнозировать фазы и температуры превращения. Метод CALPHAD является полуэмпирическим методом, поскольку основан на экстраполяции экспериментальных данных о равновесии фаз подсистем, к тому же для оценки одной системы с вариацией каждого компонента требуется достаточно много времени.

Расчеты из первых принципов и гибридный метод Монте-Карло были успешно использованы рядом исследователей для расчета фазовой стабильности, параметров решетки, электронной структуры, упругих свойств, и термодинамических свойств ОЦК, ГЦК, ГПУ фаз. Однако данные методы, основанные на решении уравнений квантовой механики, требуют

больших вычислительных мощностей для оценки большого числа составов сплавов.

Эмпирические критерии формирования однофазного твердого раствора дают представление о возможности формирования однофазной структуры неупорядоченного твердого раствора либо смеси твердого раствора и интерметаллидных фаз, а так же о типе кристаллической решетки твердого раствора, но не дает ни каких сведений о возможных интерметаллидных фазах. Однако такой подход может быть полезен, когда стоит задача оценить составы сплавов систем любой размерности, за приемлемое время.

В качестве объекта исследования была выбрана система Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr, поскольку сплавы данной системы демонстрируют привлекательные удельные механические свойства при повышенных температурах. [11-15]

Целью данной работы является оценка применимости эмпирических критериев в качестве основания для выбора предпочтительных составов ВЭСов на примере системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr.

Задачи:

1. Определение пороговых значений эмпирических параметров.
2. Выбор составов сплавов на основе пороговых значений эмпирических параметров.
3. Исследование эволюции микроструктуры выбранных сплавов.
4. Исследование механических свойств выбранных сплавов.

Глава. 2. Материалы и методики.

2.1 Исследуемый материал.

В качестве исследуемого материала была выбрана система Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr. Сплавы данной системы относятся к классу жаропрочных высокоэнтروпийных сплавов с низкой плотностью.

2.2. Методика оценки пороговых значений эмпирических параметров.

Оценка пороговых значений эмпирических параметров производилась путем расчёта значений параметров для выборки контрольных сплавов, представленных в литературе [9-15, 31-41].

Оценка пороговых значений эмпирических параметров для выборки контрольных сплавов и выбор композиций сплавов системы Al – Cr – Nb – Ti – V – Zr на основании рассчитанных пороговых значений эмпирических параметров осуществлялся при помощи самостоятельно написанной программы (рис 2.1).

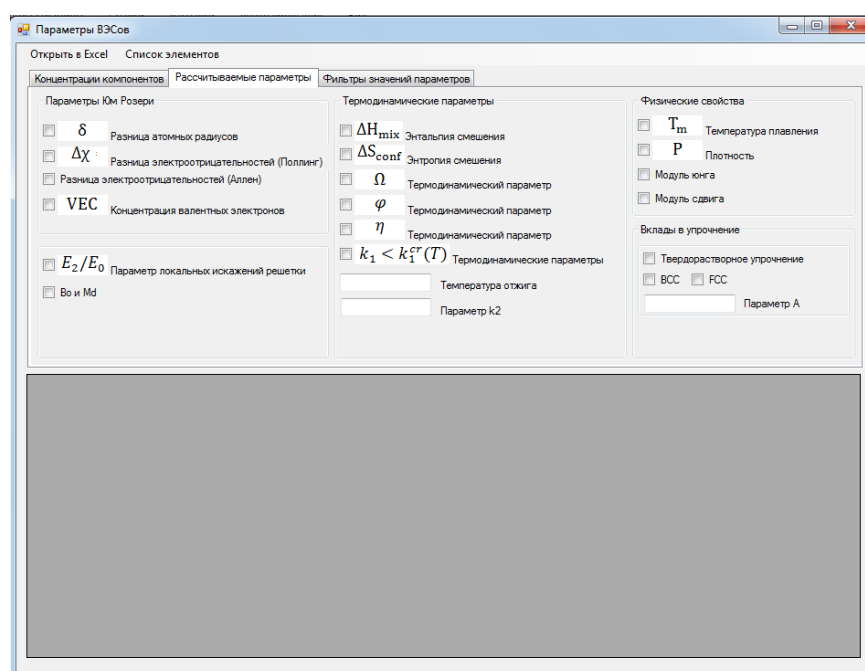


Рис. 2. 1. Программа для расчетов эмпирических параметров.

Данная программа позволяет рассчитывать значения эмпирических параметров для имеющегося списка сплавов, либо для определенной системы сплавов с вариацией состава отдельных компонентов в заданном диапазоне концентраций с определенным шагом.

Расчетные формулы эмпирических параметров:

1. Разница атомных радиусов

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2} \quad (2.1)$$

2. Концентрация валентных электронов

$$KBЭ = \sum_{i=1}^n c_i * KBЭ_i \quad (2.2)$$

3. Энтальпия смешения

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum_{i,j,i \neq j} 4\Delta H_{\text{смеш}}^{AB} c_i c_j \quad (2.3)$$

4. Термодинамический параметр

$$\Omega = \frac{\sum_{i=1}^n T_{\text{отж}} \Delta S_{\text{смеш}}}{|\Delta H_{\text{смеш}}|} \quad (2.4)$$

5. Термодинамический параметр

$$\varphi = \frac{S_{\text{кофн}} - \frac{\Delta H_{\text{смеш}}}{T_{\text{отж}}}}{S_{\text{изб}}} \quad (2.5)$$

6. Термодинамический параметр

$$\eta = \frac{T_{\text{отж}} S_{\text{кофн}}}{H_{ij}^{\text{ИН}}} \quad (2.6)$$

7. Термодинамические параметры

$$k_1 = \frac{\Delta H_{\text{ИН}}}{\Delta H_{\text{смеш}}} < 1 - \frac{T(\Delta S_{\text{смеш}} - k_2 \Delta S_{\text{смеш}})}{\Delta H_{\text{смеш}}} \equiv k_1^{cr}(T) \quad (2.7)$$

2.3 Подготовка образцов для микроструктурных исследований.

Подготовка образцов проводилась на шлифовальном станке фирмы Struers для ручной шлифовки и полировки LaboPol – 5 с использованием

шлифовальных кругов абразивностью от 500 до 4000. Финишное полирование образцов осуществлялось с использованием коллоидной суспензии Buehler MasterMet с размером абразивных частиц 0.02 мкм.

При работе с коллоидной суспензией Buehler MasterMet необходимо одевать защитные перчатки, поскольку она является щелочной с $\text{pH} = 9.8$.

2.4 Сканирующая электронная микроскопия.

Микроструктура образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 600. Съемка образцов проводилась в режиме обратно рассеянных электронов с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 оснащенного детектором рентгеновского излучения для энергодисперсионного анализа фирмы EDAX. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кэВ.

Электронный микроскоп, как и другие электроприборы, работающие при высоких напряжениях, требуют соблюдения техники безопасности. При работе на сканирующем электронном микроскопе, необходимо проверить заземление, поскольку на корпусе микроскопа скапливается избыточный положительный заряд, что может быть опасно для жизни. Не стоит прикасаться к силовому кабелю микроскопа во время работы.

Помимо опасности поражения электричеством, верхняя часть колонны электронного микроскопа нагревается во время работы. Не стоит, прикасаться к верхней части колонны иначе можно получить термический ожог.

2.5 Испытания на растяжение.

Испытания на растяжение проводились при комнатной температуре на испытательной машине Instron. Подготовка образцов проводилась по методике описанной в 2.3.

Глава. 3 Результаты исследования.

3.1 Оценка пороговых значений эмпирических параметров.

Для определения пороговых значений эмпирических параметров, была составлена выборка сплавов из литературных источников [9-15, 31-41]. Сплавы формирующие однофазную структуру неупорядоченного раствора с ОЦК или ГЦК решеткой были выбраны прошедшие либо гомогенизационный отжиг, либо старение (таблица 3.1). Сплавы являющиеся многофазными представлены как прошедшие гомогенизационный отжиг, так и после выплавки (таблица. 3.1).

В данной работе были использованы критерии (2.1-2.7).

Таблица. 3.1.

Значения эмпирических параметров для выборки сплавов [9-15, 31-41].

Сплав	Состав	Состояние	Тпл,		КВЭ	S _{mix}	ΔH _{mix}	Ω	η	k1	kcr1	φ
			К	δ, %								
Fe ₁ Ni ₁ Co ₁ Cr ₁ Mn ₁	ГЦК	Отжиг 1200С 24ч	1801	1,12	8,00	13,38	-4,16	4,74	1,792	1,669	2,895	327,97
Co ₁ Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁	ГЦК	Отжиг 1200С 24ч	1872	1,18	8,25	11,53	-3,75	4,53	1,886	1,353	2,811	222,83
Co ₁ Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁	ГЦК	Отжиг 1000С 24ч	1872	1,18	8,25	11,53	-3,75	3,91	1,630	1,353	2,565	212,90
Co ₁ Cr ₁ Mn ₁ Ni ₁	ГЦК	Отжиг 1100С 24ч	1799	1,25	8,00	11,53	-5,50	2,88	1,439	1,295	2,151	165,37
Co ₁ Fe ₁ Mn ₁ Ni ₁	ГЦК	Отжиг 1100С 24ч	1707	0,89	8,50	11,53	-4,00	3,96	1,439	1,819	2,582	382,32
Al _{0.25} Co ₁ Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁	ГЦК	Отжиг 1100С 24ч	1817	3,40	7,94	12,71	-6,75	2,58	0,268	2,100	2,033	23,79
Al _{0.3} Co ₁ Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁	ГЦК	Старение 700С 20ч	1806	3,64	7,88	12,83	-7,27	1,72	0,192	2,167	1,687	14,26
Al _{0.375} Co ₁ Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁	ГЦК	Отжиг 1100С 24ч	1791	3,95	7,80	12,97	-7,99	2,23	0,274	2,246	1,891	16,14
Co _{1.5} Cr _{0.5} Fe ₁ Mn _{0.5} Ni ₁	ГЦК	Старение 700С 20ч	1787	1,00	8,44	12,66	-3,51	3,51	1,120	1,793	2,406	316,36
Co ₁ Cr _{0.75} Fe ₁ Mn _{0.75} Ni ₁	ГЦК	Старение 700С 20ч	1796	1,10	8,17	13,30	-4,07	3,18	1,177	1,684	2,271	267,36
Co ₁ Cr _{1.25} Fe ₁ Mn _{0.25} Ni ₁	ГЦК	Старение 700С 20ч	1869	1,20	8,06	12,63	-4,07	3,02	1,117	1,338	2,207	205,50
Co ₁ Cr ₁ Fe _{0.5} Mn _{0.5} Ni _{1.5}	ГЦК	Старение 700С 20ч	1823	1,24	8,33	12,66	-4,84	2,55	1,120	1,293	2,018	166,51
Mo ₁ Nb ₁ Ta ₁ W ₁	ОЦК	Отжиг 1400С 19ч	3158	2,46	5,50	11,53	-6,50	2,97	1,015	1,992	2,187	47,47
Mo ₁ Nb ₁ Ta ₁ V ₁ W ₁	ОЦК	Отжиг 1400С 19ч	2963	3,28	5,40	13,38	-4,64	4,82	1,178	3,097	2,930	39,66
Hf ₁ Nb ₁ Ta ₁ Ti ₁ Zr ₁	ОЦК	ГИП при T=1200K	2523	4,27	4,40	13,38	2,72	7,25	9,855	0,882	3,899	20,06
Al _{0.4} Hf _{0.6} Nb ₁ Ta ₁ Ti ₁ Zr ₁	ОЦК	Отжиг 1200 С 24ч	2397	4,30	4,32	14,50	-6,33	3,37	0,411	1,459	2,350	17,04
Hf ₁ Nb ₁ Ti ₁ Zr ₁	ОЦК	Отжиг 1300С 6ч	2331	4,26	4,25	11,53	2,50	7,25	9,065	0,400	3,901	16,95
Al _{0.3} Nb ₁ Ta _{0.8} Ti _{1.4} V _{0.2} Zr _{1.3}	ОЦК	Отжиг 1200 С 24ч	2208	4,96	4,18	11,63	-8,20	2,09	0,329	1,080	1,836	7,07
Al ₁ Nb _{1.5} Ta _{0.5} Ti _{1.5} Zr _{0.5}	ОЦК	Отжиг 1400 С 24ч	2136	3,08	4,20	12,51	-15,12	1,38	0,403	1,452	1,554	10,32
Al ₁ Cr ₁ Mo ₁ Ti ₁ W ₁	ОЦК	Отжиг 1200 С 40ч	2329	4,55	5,00	13,38	-10,08	1,96	0,481	2,219	1,782	12,10
Hf ₁ Mo ₁ Nb ₁ Ti ₁ Zr ₁	ОЦК	Отжиг 1100 С 24ч	2444	5,38	4,60	13,38	-1,60	11,48	1,081	5,500	5,593	13,56
Mo _{0.3} Nb ₁ Ti ₁ V _{0.3} Zr ₁	ОЦК	Отжиг 1000 С 72ч	2317	5,39	4,53	12,32	-0,28	56,45	0,980	8,978	23,580	12,42
Al ₁ Cr ₁ Mo ₁ Nb ₁ Ti ₁	ОЦК	Отжиг 1300С 20 ч	2140	4,90	4,80	13,38	-13,60	1,55	0,513	1,918	1,619	7,08
Cr ₁ Mo _{0.5} Nb ₁ Ta _{0.5} Ti ₁ Zr ₁	2ОЦК+Ф.Лавеса	Литой	2418	7,16	4,90	14,53	-4,92	7,14	0,976	2,545	3,858	8,01
Cr ₁ Nb ₁ Ti ₁ Zr ₁	ОЦК+Ф.Лавеса	Отжиг 1200 С 24ч	2250	7,84	4,75	11,53	-5,00	3,40	0,472	2,550	2,358	4,27

Cr ₁ Nb ₁ Ti ₁ V ₁ Zr ₁	ОЦК+Ф.Лавеса	Отжиг 1200 С 24ч	2236	7,79	4,80	13,38	-4,64	4,25	0,548	2,000	2,699	5,40
Al ₁ Mo _{0.5} Nb ₁ Ta _{0.5} Ti ₁ Zr ₁	B2+ОЦК	Отжиг 1400 С 24ч	2169	4,45	4,30	14,53	-16,84	1,44	0,468	1,542	1,578	6,54
Al _{0.3} Nb ₁ Ta ₁ Ti _{1.4} Zr _{1.3}	B2+ОЦК	Отжиг 1200 С 24ч	2361	4,11	4,34	12,63	-4,41	4,22	0,358	1,421	2,688	16,16
Al _{0.5} Cr ₁ Mo ₁ Nb ₁ Ti ₁	ОЦК+Ф.Лавеса	Литой	2274	5,14	5,00	13,15	-10,57	2,83	0,729	2,131	2,131	11,44
Al _{0.5} Cr ₁ Mo ₁ Nb ₁ Ti ₁ V ₁	ОЦК+Ф.Лавеса	Литой	2258	5,00	5,00	14,70	-8,79	3,77	0,809	2,248	2,509	15,86
Al _{0.5} Cr ₁ Mo ₁ Nb ₁ V ₁	ОЦК+Ф.Лавеса	Литой	2328	4,75	5,22	13,15	-8,00	3,83	1,093	2,025	2,530	16,38
Al _{0.5} Nb ₁ Ta _{0.8} Ti _{1.5} V _{0.2} Zr ₁	B2+ОЦК	Отжиг 1200 С 24ч	2265	4,31	4,30	13,78	-8,62	2,36	0,390	1,383	1,942	12,44
Cr ₁ Hf ₁ Nb ₁ Ti ₁ Zr ₁	ОЦК+ Ф.Лавеса	Литой	2301	7,82	4,60	13,38	-4,00	7,70	0,855	3,480	4,079	6,46
Al ₁ Cr ₁ Mo ₁ Ti ₁ W ₁	ОЦК + Ф.Лавеса	Отжиг 1000 С 24ч	2329	4,55	5,00	13,38	-10,08	1,69	0,415	2,219	1,676	10,11
Al ₁ Nb ₁ Ti ₁ V ₁	B2	Отжиг 1200 С 24ч	1952	3,60	4,25	11,53	-16,25	1,04	0,414	1,477	1,418	1,14
Al ₁ Cr _{0.5} Nb ₁ Ti ₁ V ₁	B2	Отжиг 1200 С 24ч	1977	4,71	4,44	13,15	-15,41	1,26	0,472	1,635	1,503	4,16
Al ₁ Cr _{1.5} Nb ₁ Ti ₁ V ₁	B2 + Ф.Лавеса	Отжиг 1200 С 24ч	2014	5,63	4,73	13,25	-13,75	1,42	0,476	1,832	1,568	4,56
Al ₁ Cr ₁ Nb ₁ Ti ₁ V ₁	B2 + Ф.Лавеса	Отжиг 1200 С 24ч	1997	5,30	4,60	13,38	-14,56	1,35	0,481	1,747	1,541	4,49
Co ₂ Cr _{0.5} Ni ₂ V ₁ W _{0.5}	ГЦК + L12	Литой	2019	3,86	8,17	12,02	-8,92	2,72	1,011	1,542	2,088	16,95
Co ₂ Cr ₁ Mo _{0.5} Ni ₂ W _{0.5}	ГЦК + L12	Литой	2078	4,17	8,33	12,02	-4,17	5,99	2,270	1,165	3,397	19,42
Co ₂ Mo _{0.5} Ni ₂ V ₁ W ₁	ГЦК + L12	Литой	2203	4,86	8,00	12,46	-8,05	3,41	1,144	1,911	2,364	12,86
Mo _{0.7} Nb ₁ Ti ₁ V _{0.3} Zr ₁	ОЦК + Ф.Лавеса	Отжиг 1000 С 72ч	2375	5,50	4,68	12,80	-1,82	8,93	1,018	3,605	4,570	11,26
Al ₁ Cr ₁ Mo ₁ Nb ₁ Ti ₁	ОЦК + Ф.Лавеса	Отжиг 1200С 20 ч	2140	4,90	4,80	13,38	-13,60	1,45	0,481	1,918	1,580	6,20
Al ₁ Cr ₁ Mo ₁ Nb ₁ Ti ₁	ОЦК + Ф.Лавеса	Отжиг 1100С 20 ч	2140	4,90	4,80	13,38	-13,60	1,35	0,448	1,918	1,540	5,20
Al ₁ Nb ₁ Ti ₁ V ₁ Zr ₁	B2+Al3Zr5+Ф.Лавеса	Отжиг 1200С 20 ч	1987	5,73	4,20	13,38	-17,44	1,13	0,379	1,294	1,452	1,42
AlNbTiVZr0.1	B2+Al3Zr5	Отжиг 1200С 20 ч	1956	4,01	4,24	12,20	-16,51	1,09	0,346	1,448	1,435	2,19
AlNbTiVZr0.25	B2+Al3Zr5	Отжиг 1200С 20 ч	1962	4,50	4,24	12,71	-16,83	1,11	0,360	1,411	1,445	2,10
AlNbTiVZr0.5	B2+Al3Zr5+Ф.Лавеса	Отжиг 1200С 20 ч	1971	5,07	4,22	13,15	-17,19	1,13	0,372	1,362	1,451	1,81
AlNbTiVZr1.5	B2+Al3Zr5+Ф.Лавеса	Отжиг 1200С 20 ч	2000	6,07	4,18	13,25	-17,32	1,13	0,375	1,248	1,451	1,22
CoCrMoNb	ОЦК+ Ф.Лавеса	Литой	2399	6,28	6,50	11,53	-11,75	2,35	1,843	0,713	1,941	5,56
CoCrMoNbTi	ОЦК+ Ф.Лавеса	Литой	2307	6,61	6,00	13,38	-13,44	2,30	0,834	1,446	1,919	5,98
CoCrMoNbTi0.2	ОЦК+ Ф.Лавеса	Литой	2640	4,80	5,41	6,80	-8,54	2,10	0,485	0,881	1,841	6,79
CoCrMoNbTi0.5	ОЦК+ Ф.Лавеса	Литой	2348	6,53	6,22	13,15	-12,94	2,39	0,834	1,183	1,954	6,58
Cr1Fe1.5Mn1Ni0.5	ОЦК + Сигма фаза	Старение 700С	1820	0,97	7,50	10,98	-2,12	5,03	0,971	2,894	3,011	353,74

На рисунке 3. 1 представлены значения параметров Ω и КВЭ, пороговые значения концентрации валентных электронов для выбранных ВЭСов хорошо согласуется с результатами других исследований [6]. Концентрация валентных электронов хорошо разграничивает ОЦК, КВЭ < 5.5 и ГЦК сплавы, КВЭ > 7.8 , однако не отделяет многофазные композиции от однофазных. Термодинамический параметр Ω также плохо разделяет многофазные и однофазные композиции, пороговое значение для данного параметра составляет 1,1.

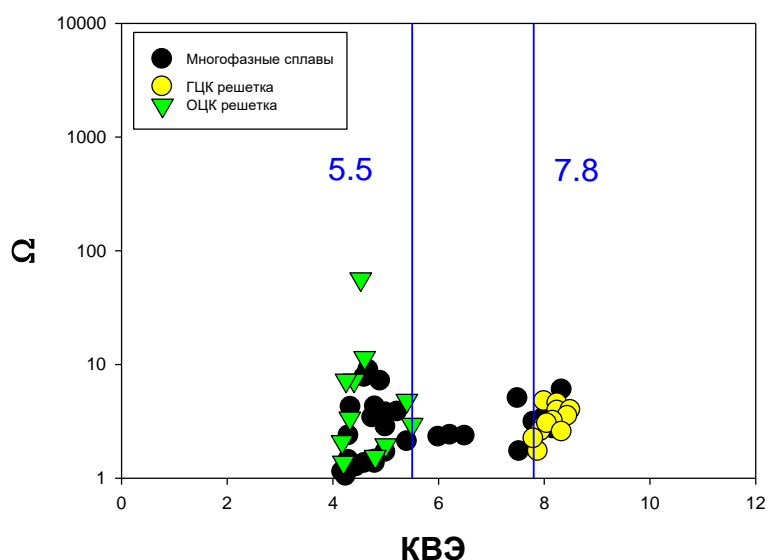


Рис. 3. 1. Значение параметров Ω и КВЭ.

На рисунке 3. 2 представлены значения параметров δ и $\Delta H_{\text{смеш}}$. Пороговые значения данных параметров $\delta = 5.4\%$ и $-15.1 < \Delta H_{\text{смеш}} < 2.7$ КДж/моль незначительно отличаются от представленных в литературе [6] $\delta = 6\%$ и $-16.25 < \Delta H_{\text{mix}} < 4$ КДж/моль, поскольку данные параметры зависят от объёма выборки сплавов.

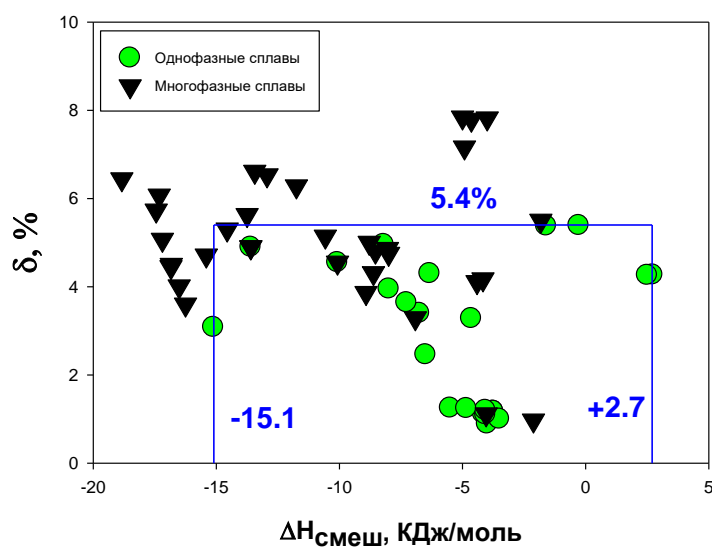


Рис. 3. 2. Значение параметров δ и $\Delta H_{\text{смеш}}$.

Представленные на рисунке 3. 3 пороговые значения параметров $\eta = 0.19$ и $\varphi = 7$ полностью совпадают со значениями, представленными в литературе [6].

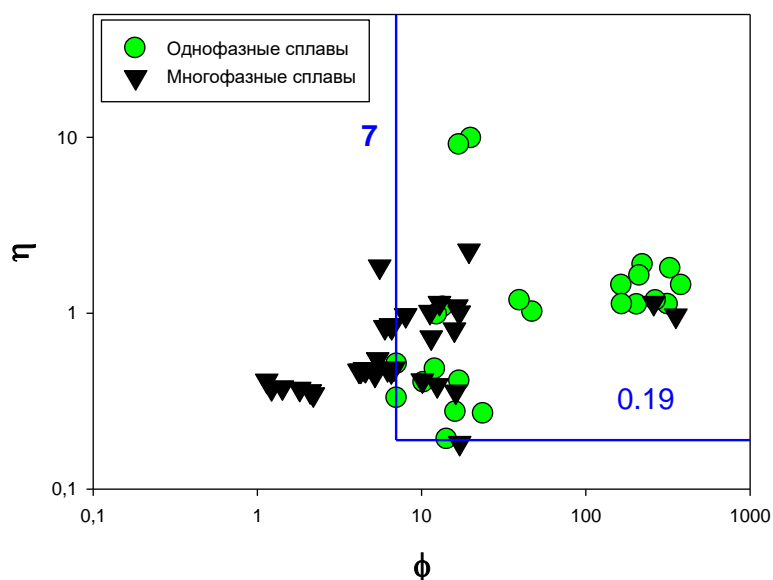


Рис. 3. 3. Значения параметров η и φ .

Значения параметров $\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$ и k_1^{cr} представленные на рисунке 3. 4 не полностью соответствует условию $\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < k_1^{cr}$, однако большинство

однофазные композиции лежат выше линии $\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} = k_1^{cr}$, а многофазные композиции в целом равномерно расположены по обе стороны от линии $\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} = k_1^{cr}$, что не согласуется с данными [6],

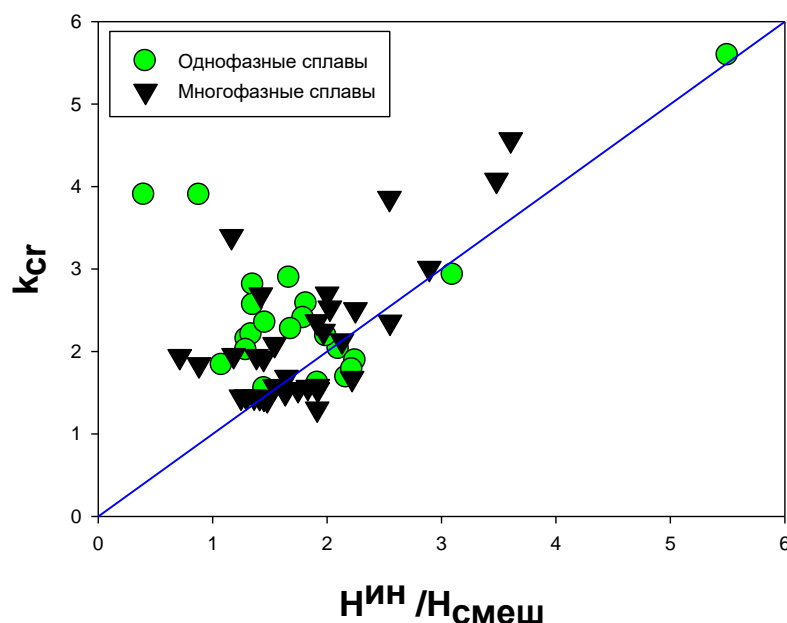


Рис. 3. 4. Значение параметров $\frac{\Delta H_{ин}}{\Delta H_{смеш}}$ и k_1^{cr} .

3.2 Отбор композиций сплавов системы Al - Cr - Nb - Ti - V – Zr на основании пороговых значений эмпирических параметров.

Перебор различных композиций системы Al - Cr - Nb - Ti - V – Zr осуществлялся в диапазоне изменения каждого компонента от 5 до 50 ат% с шагом в 3%, и расчетом значений эмпирических параметров. Данные расчеты и перебор различных композиций осуществлялись при помощи программы написанной специально для расчетов эмпирических параметров ВЭСов.

Перебор различных составов в указанном диапазоне с заданным шагом показал наличие 93034 различных композиций сплавов системы Al - Cr - Nb -

Ti - V - Zr. Отбор сплавов удовлетворяющих граничным условием эмпирических параметров, а именно: $\delta < 5.4\%$, $VEC < 6.87$, $\Delta H_{\text{mix}} = -16.25 - 4$ Кдж/моль, $\Omega > 1.1$, $\varphi > 7$, $\eta > 0.19$ и $k_1 < k_1^{\text{cr}}$; сократил данное число композиций до 221. Пороговые значения каждого компонента составляют 5-15% Al, 5-8% Cr 11-41% Nb 20-50% Ti, 5-20% V и 6-15% Zr.

Несмотря на то, что из 93034 композиций были отобраны сплавы, удовлетворяющие граничным условиям эмпирических параметров, такие параметры как $\Omega > 1.1$, $\varphi > 7$ и $\eta > 0.19$ задают только нижний порог значений, и требуют максимизации. Как видно из таблицы 3.2 максимальное значение параметра Ω составляет 5.88 для сплава Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15.

Таблица. 3.2.

Сплавы, отобранные по параметру Ω .

Состав сплава, ат.%	Тпл, К	ρ , кг/м ³	δ , %	VEC	ΔH_{mix} , Кдж/моль	Ω	η	k_1	k_1^{cr}	φ
5Al 5Cr 38Nb 32Ti 5V 15Zr	2250	6495	4,96	4,48	-4,67	5,88	0,29	1,852	2,293	13
5Al 5Cr 41Nb 35Ti 5V 9Zr	2263	6498	4,43	4,51	-4,48	5,87	0,278	1,951	2,292	16,14
5Al 5Cr 38Nb 32Ti 8V 12Zr	2251	6486	4,94	4,51	-4,78	5,83	0,295	1,816	2,283	13,58
5Al 5Cr 38Nb 35Ti 5V 12Zr	2244	6436	4,71	4,48	-4,63	5,8	0,284	1,898	2,275	14,26

Сплав, отвечающий максимальному значению параметра $\varphi = 18.59$, имеет состав Al5Cr5Nb41Ti38V5Zr6 (таб. 3.3).

Таблица. 3.3.

Сплавы, отобранные по параметру φ .

Состав сплава, ат.%	Тпл, К	ρ , кг/м ³	δ , %	VEC	ΔH_{mix} , Кдж/моль	Ω	η	k_1	k_1^{cr}	φ
5Al 5Cr 41Nb 38Ti 5V 6Zr	2257	6438	4,11	4,51	-4,46	5,69	0,268	2,002	2,252	18,59
5Al 5Cr 38Nb 41Ti 5V 6Zr	2233	6314	4,11	4,48	-4,56	5,5	0,265	2,001	2,21	18,31
5Al 5Cr 35Nb 44Ti 5V 6Zr	2209	6190	4,12	4,45	-4,68	5,28	0,262	1,995	2,162	17,94
5Al 5Cr 41Nb 35Ti 8V 6Zr	2264	6488	4,33	4,54	-4,59	5,76	0,28	1,921	2,267	17,58

Сплав, отвечающий максимальному значению параметра $\eta = 0.325$, имеет состав Al8Cr11Nb32Ti20V20Zr9 (таб. 3.3).

Таблица. 3.3.

Сплавы, отобранные по параметру η .

Состав сплава, ат.%	Тпл, К	ρ , кг/м ³	δ , %	VEC	ΔH_{mix} , Кдж/моль	Ω	η	k_1	k_1^{cr}	φ
8Al 11Cr 32Nb 20Ti 20V 9Zr	2210	6479	5,98	4,66	-8,55	3,59	0,325	1,664	1,79	9,57
8Al 8Cr 32Nb 20Ti 20V 12Zr	2209	6466	6	4,6	-8,32	3,68	0,324	1,576	1,81	9,31
11Al 11Cr 32Nb 17Ti 20V 9Zr	2180	6429	5,97	4,63	-10,49	2,92	0,324	1,602	1,642	8,88
8Al 11Cr 32Nb 23Ti 17V 9Zr	2203	6426	5,88	4,63	-8,59	3,55	0,323	1,69	1,782	9,8

Критериальный подход полезен в случае определения является ли сплав однофазным твердым раствором, либо в нем будут содержаться интерметаллидные фазы. Однако в данной системе сплавов помимо выделения интерметаллидных фаз Zr₅Al₃, фаз Лавеса C14 и C15 и σ -фазы типа Nb₂Al, образуется упорядоченный твердый раствор B2. Поскольку термодинамические критерии такие как Ω , φ и η получены из

предположения, что изменение свободной энергии Гиббса при образовании твердого раствора должно быть больше чем при образовании бинарных интерметаллидов, данные критерии не подходят для описания упорядочения твердого раствора.

3.3. Диаграммы состава и кривые неравновесного затвердевания сплавов $\text{Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15}$ и $\text{Al8Cr11Nb32Ti20V20Zr9}$.

Для оценки фазообразования в сплавах $\text{Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15}$ и $\text{Al8Cr11Nb32Ti20V20Zr9}$ было произведен расчет диаграмм состава и построены кривые неравновесного затвердевания Шейла-Гуливера при помощи программного обеспечения ThermoCalc, с базой данных TNEA v2.0.

На рисунке 3.5 представлены диаграмма состава и кривая неравновесного затвердевания для сплава $\text{Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15}$.

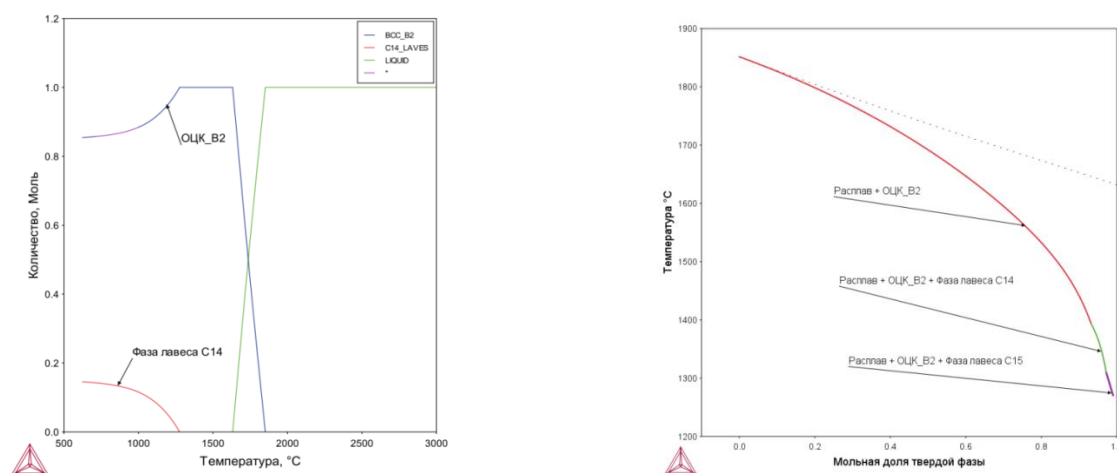


Рис. 3.5. Диаграмма состава и кривая неравновесного затвердевания сплава $\text{Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15}$.

Как видно из рисунка 3.5 Сплав $\text{Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15}$ является однофазным упорядоченным твёрдым раствором с B2 структурой в узком диапазоне температур от температуры плавления 1710 °C, до температуры 1270°C являющейся наивысшей температурой при которой стабильна фаза Лавеса C14.

На кривой неравновесного затвердевания, во время твердения расплава, должны последовательно выделяться В2 фаза, фаза Лавеса C14 и фаза Лавеса C15.

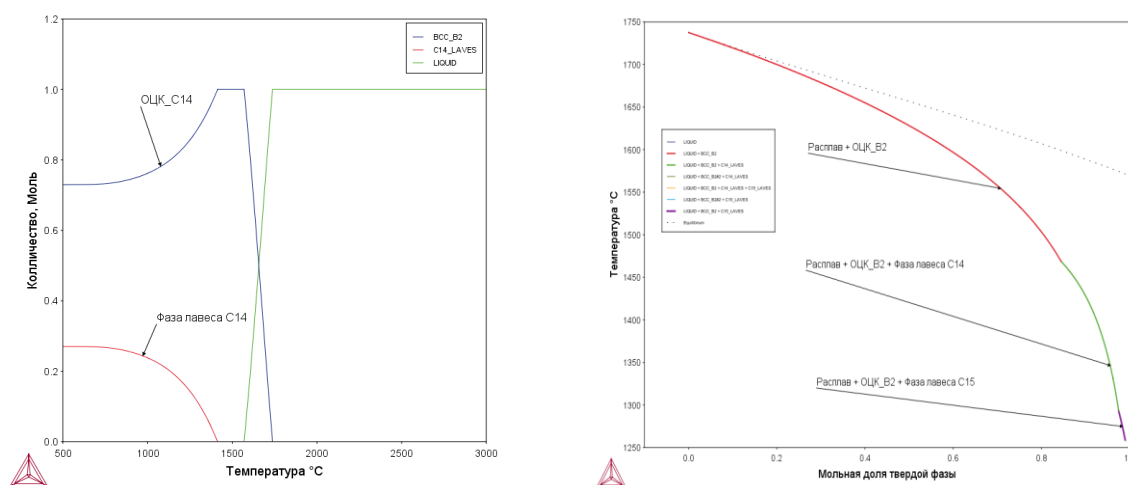
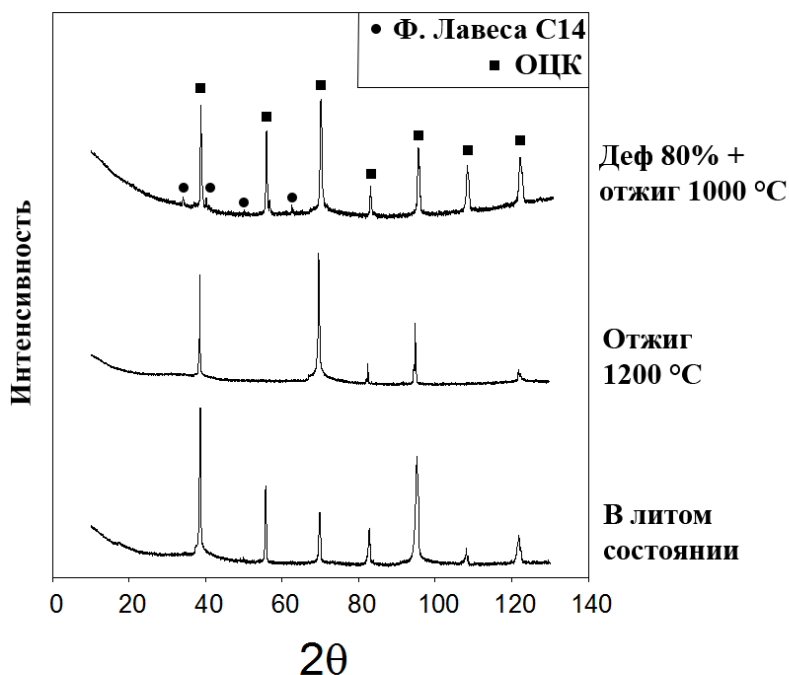


Рис. 3.6. Диаграмма состава и кривая неравновесного затвердевания сплава $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$.

Диаграммы фазового состава и кривая неравновесного затвердевания на рисунке 10 для сплава $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ так же показывает наличие упорядоченного твердого раствора В2, а так же фазы Лавеса C14 стабильной до температуры 1430 °С. Причем согласно кривой неравновесного затвердевания в процессе затвердевания должна выделяться фаза Лавеса C14 и фаза Лавеса C15.

3.4. Рентгеноструктурный анализ.

На рисунке 3.7 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$.

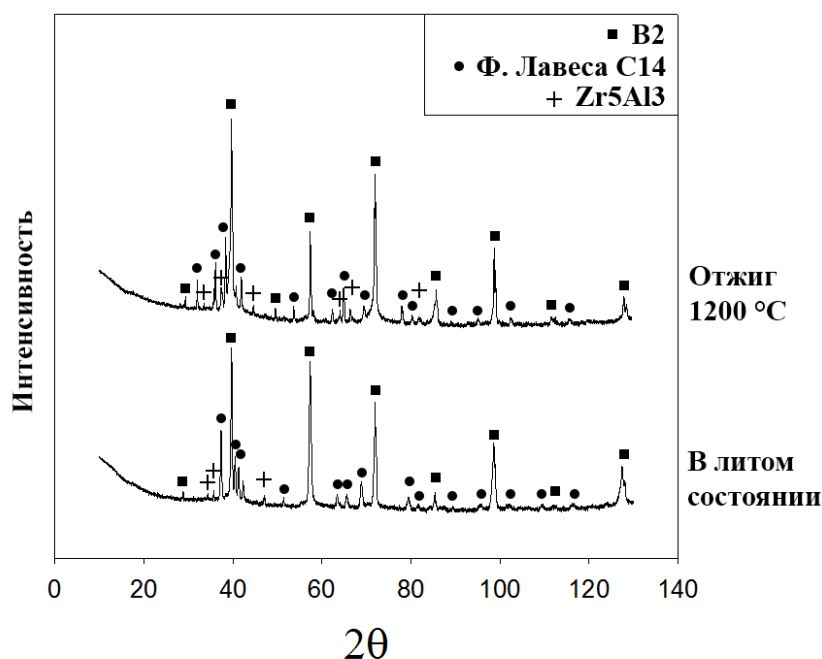


3.7. Результаты рентгеноструктурного анализа сплава

$\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$.

В литом состоянии сплав является однофазным твердым раствором с ОЦК кристаллической решеткой, параметр решетки составляет $a = 3.2983$ нм. После проведения гомогенизационного отжига 1200°C образец сплава так же остался однофазным ОЦК твердым раствором при этом параметр решетки составил $a = 3.3071$ нм. Образец сплава подвергнуты прокатке на степень деформации 80% и последующим отжигом при температуре 1000°C представляет две фазы ОЦК с параметром кристаллической решетки $a = 3.3104$, и фазу Лавеса C14.

На рисунке 3.8 представлена рентгенограмма образцов сплава $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$.



3.8. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплава $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$.

В литом состоянии и после отжига при температуре 1200 °C сплав $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ представляет смесь трех фаз: упорядоченный твердый раствор B2 с параметром кристаллической решетки $a = 3.3043$ и $a = 3.2931$, в литом и отожжённом состоянии соответственно, а также фаза Лавеса C14 и Zr_5Al_3 .

3.5. Эволюция микроструктуры сплавов $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ и $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$.

3.5.1. Микроструктура сплавов в литом состоянии.

Микроструктура сплавов $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ и $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ в литом состоянии представлена на рисунке 3.9, а.

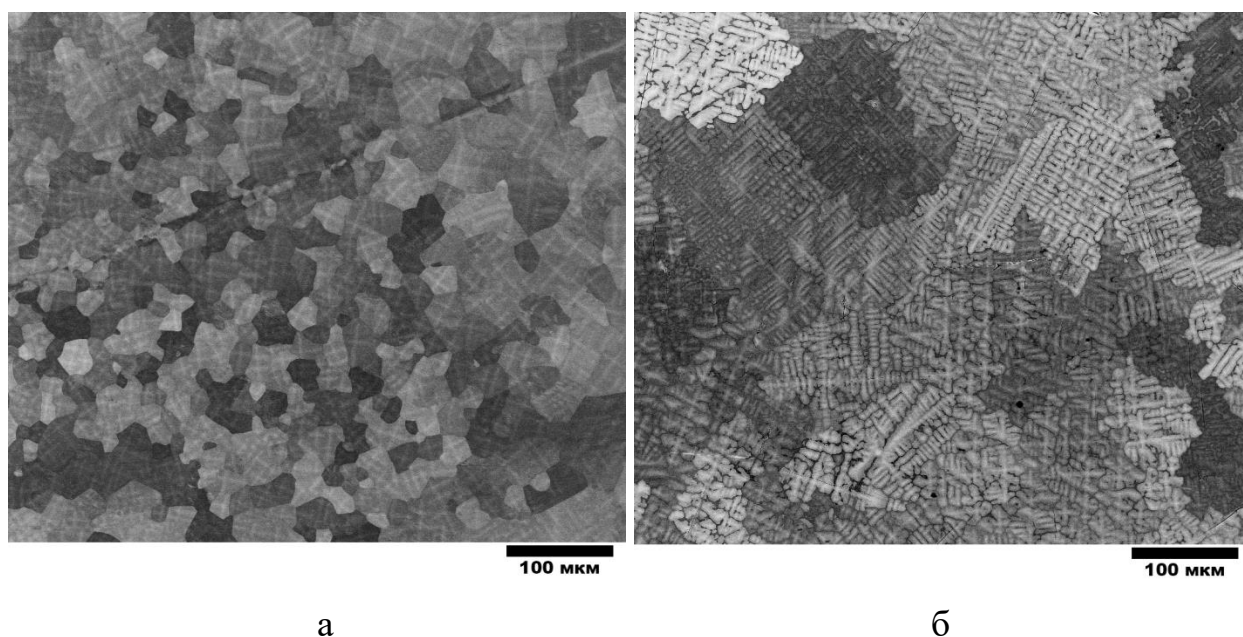


Рис. 3.9. Микроструктура сплавов $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ – а
 $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ – б и в литом состоянии.

Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ состоит из крупных зерен со средним диаметром 120 мкм. Границы зерен имеют выпуклую неравновесную форму. В телах зерен наблюдаются дендритная ликвация.

Исследование хим. состава дендритов и междендритных участков методом ЭДС показало, что состав светлых участков (дендритов) имеет отклонение от хим. состава сплава пониженным содержанием титана 30 ат.% а так же повышенным содержанием ниобия 40 ат.%. Темные междендритные участки имеют повышенное содержание циркония 15 ат.% и пониженное содержание ниобия 32 ат.%.

Визуальный анализ мест предпочтительного зарождения частиц вторых фаз (тройных стыков и границ зерен) не показал наличия частиц вторых фаз.

Микроструктура сплава $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ в литом состоянии была исследована методом сканирующей электронной микроскопии и представлена на рисунке 3.9, б.

Микроструктура сплава $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ состоит из крупных зерен со средним диаметром 370 мкм. Границы зерен представляют

неравновесную форму. В телах зерен наблюдаться дендритная структура второй фазы.

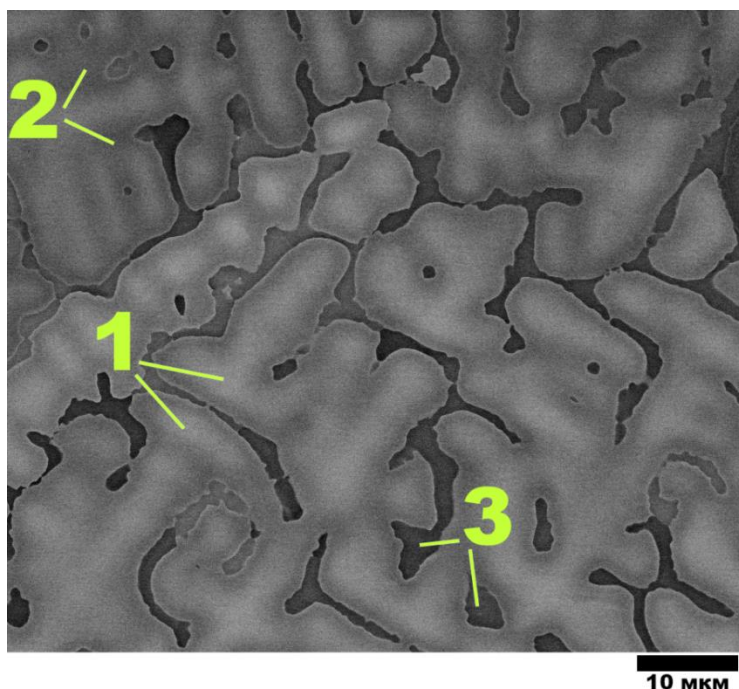


Рис. 3.10. Области исследования хим. состава методом ЭДС.

Исследование хим. состава участков 1 - 3 показанных на рисунке 3.10 методом ЭДС показало, что состав светлых участков 1 имеет отклонение от хим. состава сплава пониженным содержанием циркония, титана и хрома 8 ат.%, 19 ат.% и 10 ат.% соответственно, а так же повышенным содержанием ниобия 35 ат.%. Серые участки 2 имеют повышенное содержание алюминия, хрома циркония 9, 12 и 13 ат.% соответственно и пониженное содержание ниобия 27 ат.%. Темные участки 3 имеют повышенное содержание алюминия, хрома циркония 13, 17 и 20 ат.% соответственно и пониженное содержание ниобия, титана и ванадия 18, 13 и 19 ат.% соответственно.

3.5.2. Микроструктура сплавов после отжига при 1200 °С.

После гомогенизационного отжига при температуре 1200 °С в течение 10 часов микроструктура сплава $\text{Al}_{15}\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ представляет однофазную структуру ОЦК неупорядоченного твердого раствора, границы

зерен имеют отличную от равновесной форму. Средний размер зерна составляет 650 мкм.

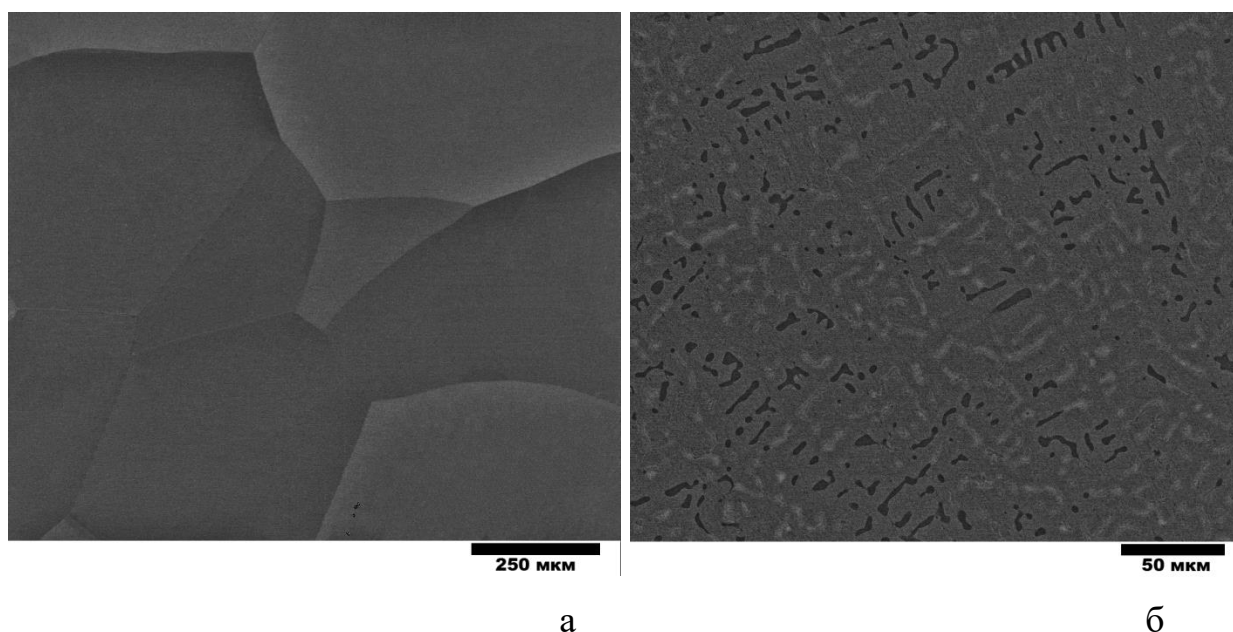


Рис. 3.11. Микроструктура сплавов $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ – а
 $\text{Al}_8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ – б после отжига 1200°C .

Микроструктура сплава $8\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{32}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_9$ представлена тремя фазами В2, фаза Лавеса C_{14} и Zr_5Al_3 (рис. 3.11, б; 3.12).

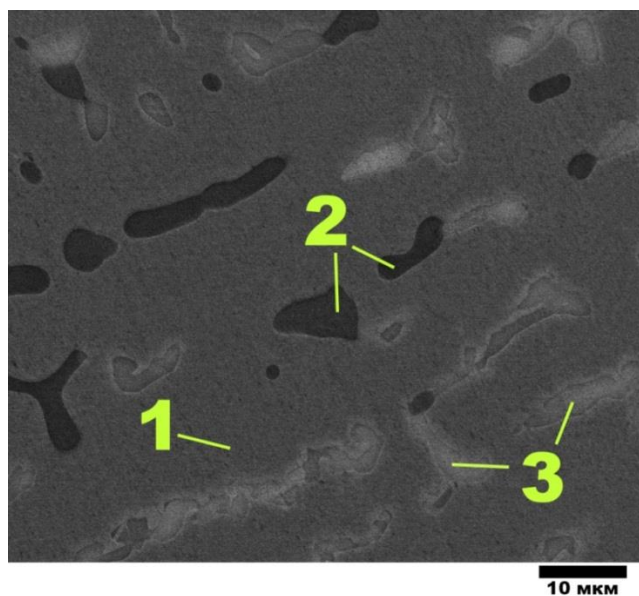


Рис. 3.12. Области исследования хим. анализа методом ЭДС.

Исследование хим. состава участков 1 - 3 показанных на рисунке 3.12 методом ЭДС показало, что состав серых областей 1 имеет отклонение от

хим. состава сплава пониженным содержанием циркония, титана и хрома 8 ат.%, 19 ат.% и 10 ат.% соответственно, а так же повышенным содержанием ниобия 35 ат.%. Темные участки 2 имеют повышенное содержание алюминия, хрома циркония 9, 12 и 13 ат.% соответственно и пониженное содержание ниобия 27 ат.%. Темные участки 3 имеют повышенное содержание алюминия, хрома циркония 13, 17 и 20 ат.% соответственно и пониженное содержание ниобия, титана и ванадия 18, 13 и 19 ат.% соответственно.

3.5.3. Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после деформации 80% и отжига 700 °C.

Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после прокатки 80% и последующего отжига при температуре 700 °C представлена на рисунке 3.13 поликристаллическую структуру со средним диаметром зерна 470 нм. В структуре наблюдаться частицы фазы Лавеса C14 со средним диаметром 95 нм.

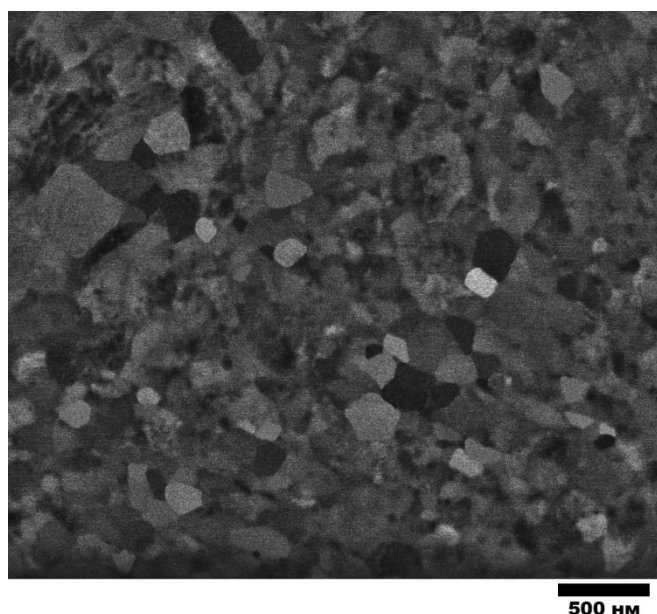


Рис. 3.13. Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после прокатки на степень деформации 80% и отжига 800 °C.

3.5.4. Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после деформации 80% и отжига 800 °С.

Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после прокатки 80% и последующего отжига при температуре 800 °С (рис. 3.14) представляет поликристаллическую структуру со средним диаметром зерна 540 нм. В структуре наблюдаться частицы фазы Лавеса C_{14} со средним диаметром 110 нм.

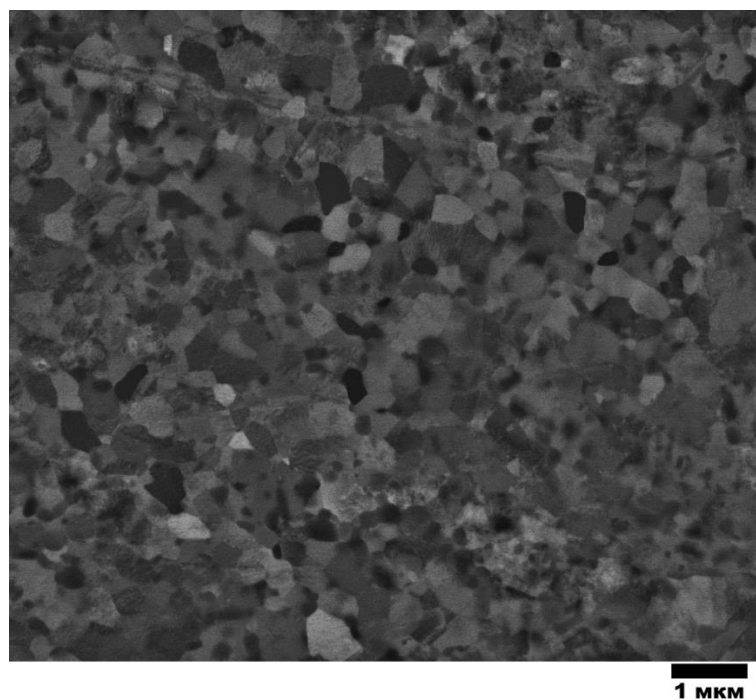


Рис. 3.14. Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после прокатки на степень деформации 80% и отжига 800 °С.

3.5.5. Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после деформации 80% и отжига 1000 °С.

После прокатки на степень деформации 80% и отжига 1000 °С в течении 1 часа микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ представляет ОЦК твердый раствор со средним диаметром зерен 30 мкм.

По границам и в телах зерен наблюдаются частицы фазы Лавеса C14 со средним диаметром 930 нм. Частицы фазы Лавеса C14 неоднородно распределены, и их объёмная доля составляет 6% (рис. 3.15, б).

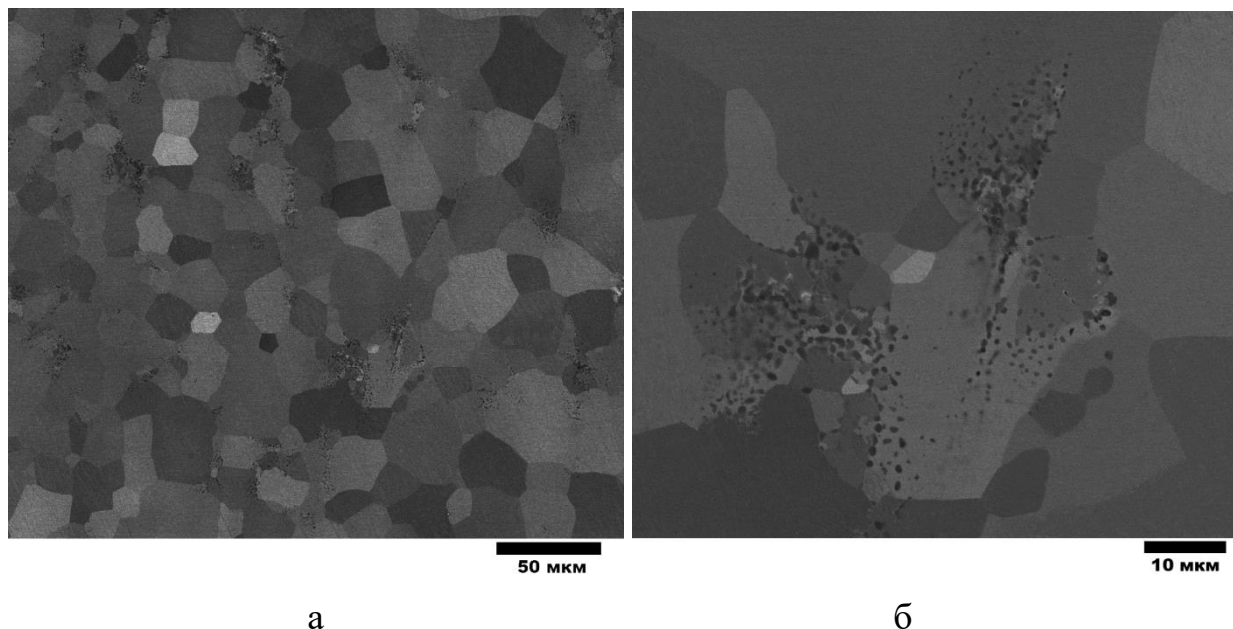


Рис. 3.15. Микроструктура сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после прокатки на степень деформации 80% и отжига 1000 °С.

3.6. Испытания на растяжение сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$.

Испытания на растяжение образцов сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$ после прокатки на степень деформации 80% и последующего отжига 1000 °С проводились при комнатной температуре. Результаты испытания на растяжения представлены на рисунке 3.16 и в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Механические свойства сплава $\text{Al}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_{38}\text{Ti}_{32}\text{V}_5\text{Zr}_{15}$.

Состояние	Прокатка 80%	Прокатка 80% +отжиг1000 °С
Предел прочности, МПа	1660	545
Условный предел текучести, МПа	850	-
Пластичность, %	2.1	-

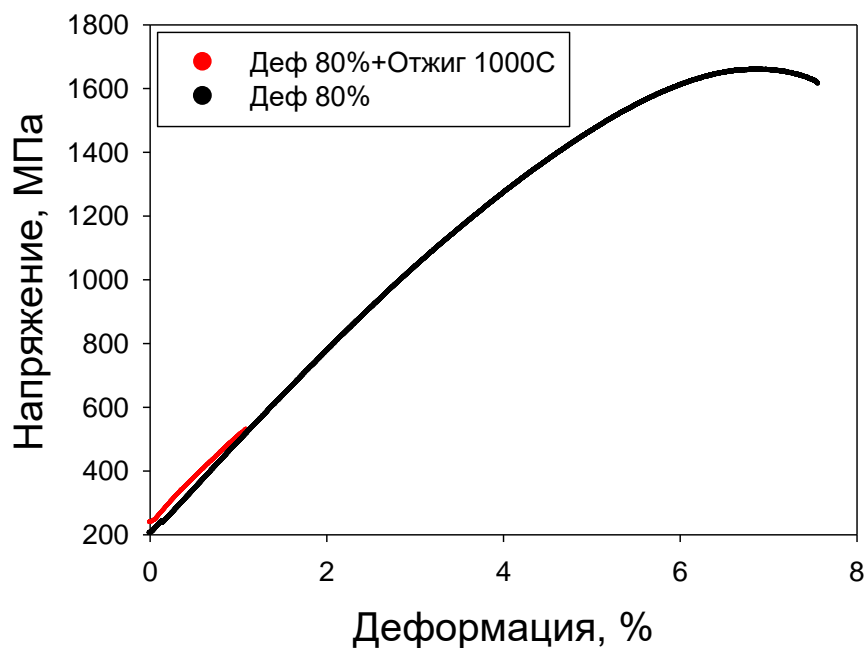


Рис. 3.16. Результаты испытания на растяжения сплава Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15.

Образец сплава Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15 прокатанный на степень деформации 80% показал высокий предел прочности 1660 МПа, а так же низкое значение пластической деформации 2.1%.

Образец сплава прокатанный на степень деформации 80% и отожженный при температуре 1000 °C в течении 1 часа, разрушился в упругой области при напряжении 545 МПа.

3.7. Анализ экономической целесообразности проведения работ.

В таблице 3.5 приведена стоимость услуг и расходных материалов, которые были использованы в данной работе, а так же подведены суммарные затраты. Если рассматривать исследование системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr без предварительной оценки предпочтительных составов, то цена исследования и время затраты растут пропорционально числу сплавов, таким образом предварительная оценка предпочтительных композиций заметно снижает время затраты и удешевляет исследование.

Таблица 3. 5.

Стоимость услуг и расходных материалов.

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол- во	Цена ед. руб	Сумма, руб	Обоснование цены
1	Высокоэнтропийные сплавы Al8Cr11Nb32Ti20V20Zr9 Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15	кг	0.5	9500	4250	Прайс-лист поставщика
3	Абразивная бумага	шт	5	400	2000	Прайс-лист поставщика
4	Суспензия для финишной полировки Buehler MasterMet	л	0.150	20000	3000	Прайс-лист поставщика
5	Изопропиловый спирт	литр	0.2	160	32	Прайс-лист поставщика
6	Ацетон	литр	0.2	260	52	Прайс-лист поставщика
7	Моющее средство	литр	1	40	40	Прайс-лист поставщика
	Итого:				9372	

Выводы.

1) В данной работе были рассчитаны пороговые значения эмпирических параметров формирования однофазного твердого раствора. На основании пороговых значений $\delta < 5.4\%$, $VEC < 6.87$, $\Delta H_{\text{mix}} = -16.25 - 4$ Кдж/моль, $\Omega > 1.1$, $\varphi > 7$, $\eta > 0.19$ и $k_1 < k_1^{cr}$ были выбраны сплавы: Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15, соответствующий максимальному значению параметра $\Omega = \frac{\sum_{i=1}^n T_{\text{отж}} \Delta S_{\text{смеш}}}{|\Delta H_{\text{смеш}}|} = 5.88$.

Al8Cr11Nb32Ti20V20Zr9, соответствующий максимальному значению $\eta = \frac{T_{\text{отж}} S_{\text{кофн}}}{H_{ij}^{\text{ИН}}} = 0.325$.

2) Фазовый состав сплава Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15 после выплавки и отжига при температуре 1200°C представлял твердый раствор с ОЦК кристаллической решеткой, в то время как сплав Al8Cr11Nb32Ti20V20Zr9 в исходном состоянии представлял дендритную структуру, а после отжига смесь В2, фазы Лавеса C14 и фазы Zr5Al3. После прокатки на степень деформации 80% и отжигов при температурах 1000, 800 и 700 °C в микроструктуре сплава Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15 появились частицы фазы Лавеса C14.

3) Испытания на растяжение Al5Cr5Nb38Ti32V5Zr15 показали высокие значения предела прочности 1600 МПа и низкую пластичность 3% для прокатанного на 80% образца, а образец, отождённый после прокатки при температуре 1000 °C разрушился в упругой области.

Список литературы.

1. Yeh, J.-W. Chen, S.-K.; Lin, S.-J. Gan, J.-Y. Chin, T.-S. Shun, T.-T. Tsau, C.-H. Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004. 6 (5): 299–303.
2. Michael C. Gao, Jien-Wei, Yeh Peter, K. Liaw, Yong Zhang. *High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications*.
3. Cantor, B. Chang, I. T. H. Knight, P. Vincent, A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering*: 2004. A. 375–377: 213–218. doi:10.1016/j.msea.2003.10.257.
4. X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics* 15 (2007) 357-362.
5. Zhaohua Hu, Yongzhong Zhan, Guanghua Zhang, Jia She, Chunhui Li. Effect of rare earth Y addition on the microstructure and mechanical properties of high entropy AlCoCrCuNiTi alloys. *Materials and Design* 31 (2010) 1599–1602.
6. M.C. Gao, C. Zhang, P. Gao , F. Zhang, L.Z. Ouyang, M. Widom , J.A. Hawk Thermodynamics of concentrated solid solution alloys. *Solid State and Materials Science* 2017.
7. O. N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D. B. Miracle. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Materialia* xxx (2012) xxx–xxx.
8. O. N. Senkov, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C. Woodward. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system. *Materials Science & Engineering A* 565 (2013) 51–62.
9. O. N. Senkov, C. Woodward, D.B. Miracle. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys. *JOM*, Vol. 66, № 10, 2014.

10. N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy. *Materials Letters* 142 (2015) 153–155.
11. ND Stepanov, DG Shaysultanov, GA Salishchev, MA Tikhonovsky. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy. *Materials Letters* 142, 153-155
12. NY Yurchenko, ND Stepanov, AO Gridneva, MV Mishunin, GA Salishchev, Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 757, 403-414
13. ND Stepanov, NY Yurchenko, DV Skibin, MA Tikhonovsky, GA Salishchev. Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x= 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 652, 266-280
14. N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, V.S. Sokolovsky, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, An AlNbTiVZr_{0.5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility, *Mater. Lett.* 161 (2015) 136–139
15. N.Y. Yurchenko, N.D. Stepanov, S.V. Zhherebtsov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x (x= 0–1.5) high-entropy alloys. *Materials Science & Engineering A* 704 (2017) 82–90.
16. Yong Zhang, Yun Jun Zhou, Jun Pin Lin, Guo Liang Chen and Peter K. Liaw. Solid Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced engineering materials* 2008, 10, No. 6.
17. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.* 10, 534 2008
18. Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C. T. Liu Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109, 103505 (2011)
19. X. Yang, Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 233–238.

20. D.J.M. King, S.C. Middleburgh, A.G. McGregor, M.B. Cortie. Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys. *Acta Materialia* 104 (2016) 172-179.
21. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule. *Scripta Materialia* Volume 104, 15 July 2015, Pages 53-55.
22. Zhijun Wang, Weifeng Qiu, Yong Yang, C.T. Liu. Atomic-size and lattice-distortion effects in newly developed high-entropy alloys with multiple principal elements. *Intermetallics* 64 (2015) 63-69.
23. M.G. Poletti, L. Battezzati . Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems. *Acta Materialia* 75 (2014) 297–306.
24. Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C. T. Liu Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109, 103505 (2011)
25. X. Yang, Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 233–238.
26. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule. *Scripta Materialia* Volume 104, 15 July 2015, Pages 53-55.
27. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys. *Intermetallics* 59 (2015) 75-80.
28. M.C. Tropicovsky, J.R. Morris, P.R.C. Kent, A.R. Lupini, and G.M. Stocks: Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys. *Phys. Rev. X* 5,(2015).
29. M. G. Poletti and L. Battezzati, Electronic and Thermodynamic Criteria for the Occurrence of High Entropy Alloys in Metallic Systems, *Acta Mater.* 75, 297 (2014).
30. O.N. Senkov, D.B. Miracle. A new thermodynamic parameter to predict

formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 603-607

31. Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George. Z. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys. *Intermetallics* 46 (2014) 131e140

32. M. S. Lucas, G. B. Wilks, L. Mauger, J. A. Muñoz, O. N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S. L. Semiatin, M. B. Stone, D. L. Abernathy, and E. Karapetrova. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi. *Appl. Phys. Lett.* 100, 251907 (2012).

33. Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen^b, Ting-Jie Chen^a, Po-Chou Chua, Jien-Wei Yeh^a, Su-Jien Lina, Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1607–1614.

34. Ming-Hung Tsai, Kun-Yo Tsai, Che-Wei Tsai, Chi Lee, Chien-Chang Juan & Jien-Wei Yeh (2013) Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys, *Materials Research Letters*, 1:4, 207-212.

35. H.W. Yao, J.W. Qiao, M.C. Gao, J.A. Hawk, S.G. Ma, H.F. Zhou, Y. Zhang, NbTaV-(Ti, W) Refractory High Entropy Alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 674 (2016) 203-211.

36. O.N. Senkov, C.F. Woodward. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy. *Materials Science and Engineering A* 529 (2011) 311–32.

37. O.N. SENKOV, C. WOODWARD, and D.B. MIRACLE. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys. *JOM*, Vol. 66, No. 10, 2014.

38. B. Gorr, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M. Heilmaier, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* (2014),

39. Guo, N.N., Wang, L., Luo, L.S., Li, X.Z., Su, Y.Q., Guo, J.J., Fu, H.Z., Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy, *Materials and Design* (2015).
40. Y.D. Wu, Y.H. Cai, X.H. Chen, T. Wang, J.J. Si, L. Wang, Y.D. Wang, X.D. Hui. Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys. *Materials & Design* 83 (2015) 651–660.
41. H. Chen, A. Kauffmann, B. Gorr, D. Schliephake, C. Seemüller, J.N. Wagner, H.-J. Christ, M. Heilmaier, Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al, *Journal of Alloys and Compounds* (2015).